



#3

PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Tetsuo NAKAMURA et al.

Appln. No.: 09/845,355

Group Art Unit: 1752

Confirmation No.: 2615

Examiner: NOT YET ASSIGNED

Filed: May 01, 2001

For: SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC EMULSION AND SILVER HALIDE
PHOTOGRAPHIC MATERIAL

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,

Mark Boland

Mark Boland
Registration No. 32,197

SUGHRUE, MION, ZINN,
MACPEAK & SEAS, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japan 2000-132280

Date: August 29, 2001

RECEIVED
AUG 31 2001
TC 1700



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

O9
845355

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2000年 5月 1日

出願番号

Application Number:

特願2000-132280

出願人

Applicant(s):

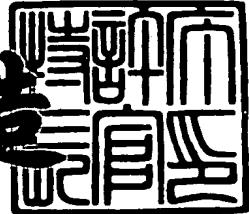
富士写真フィルム株式会社

TC 1700

AUG 31 2001

RECEIVED

及川耕造



特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

出証番号 出証特2001-3047373

【書類名】 特許願
【整理番号】 P-34864
【提出日】 平成12年 5月 1日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 G03C 1/28
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 中村 哲生
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真フィルム株式会社内
【氏名】 日置 孝徳
【特許出願人】
【識別番号】 000005201
【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社
【代理人】
【識別番号】 100105647
【弁理士】
【氏名又は名称】 小栗 昌平
【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
【識別番号】 100105474
【弁理士】
【氏名又は名称】 本多 弘徳
【電話番号】 03-5561-3990
【選任した代理人】
【識別番号】 100108589
【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【ブルーフの要否】 要

【書類名】

明細書

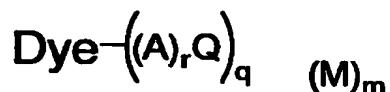
【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤並びにハロゲン化銀写真感光材料

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記一般式(I)で表される増感色素から選ばれた少なくとも2種を含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

一般式(I)

【化1】



式中、Dyeは色素部、Aは連結基、Qは解離性基、rは0または1、qは1以上の整数を表す。ただし少なくとも1つのQは-SO₃H以外の解離性基である。Mは対イオンを表し、mは分子内の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表し、mが2以上のときMは同一である必要はない。

【請求項2】 請求項1記載の増感色素が、少なくとも1つの-SO₃Hと少なくとも1つの-SO₃H以外の解離性基を持つことを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

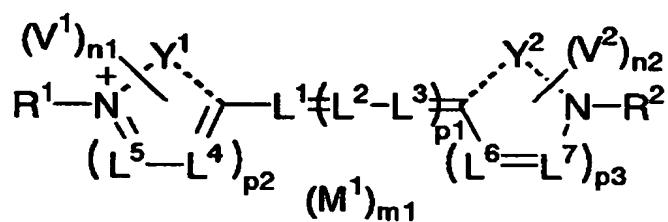
【請求項3】 請求項1または2記載の増感色素において、-SO₃H以外の解離性基が-COOH、-CONHSO₂R、-SO₂NHCOR、-SO₂NHSO₂R、-CONHCOR、-OSO₃H、-PO(OH)₂、-OPO(OH)₂、-B(OH)₂、-OB(OH)₂、-ArOH、-ArSHより選ばれることを特徴とする請求項1または2記載のハロゲン化銀写真乳剤。式中、Rはアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロシクリルオキシ基、アミノ基を表し、Arはアリーレン基を表す。

【請求項4】 請求項1、2または3記載の増感色素がシアニン色素であることを特徴とする請求項1、2または3記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項5】 請求項1、2、3または4記載の増感色素が下記一般式(II)で表されることを特徴とする請求項1、2、3または4記載のハロゲン化銀写真乳剤。

一般式(II)

【化2】

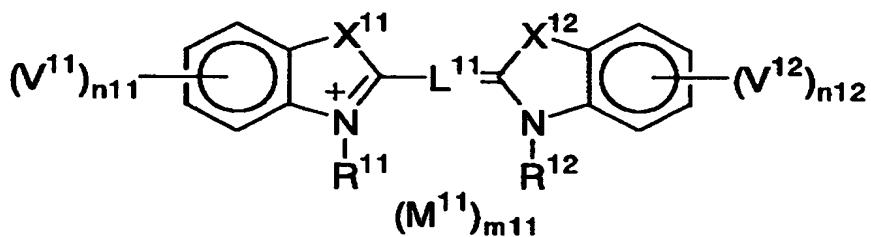


式中、R¹、R²は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、このうち少なくとも一方は-SO₃H以外の解離性基で置換されている。Y¹、Y²は5～6員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の炭素環または複素環と縮合していくてもよい。V¹、V²はそれぞれ置換基を表し、n¹、n²は0以上の整数を表すが、n¹、n²が2以上の場合はそれぞれのV¹、V²は互いに同一でも異なっていてもよい。L¹、L²、L³、L⁴、L⁵、L⁶、L⁷はそれぞれメチル基を表し、p¹は0、1、2または3を表し、p²、p³は0または1を表すが、p¹が2または3の場合は繰り返されるL²、L³は互いに同一でも異なっていてもよい。M¹は対イオンを表し、m¹は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

【請求項6】 請求項1、2、3、4または5記載の乳剤に含まれる増感色素のうち少なくとも1種が下記一般式(III)、少なくとも1種が一般式(IV)で表されることを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載のハロゲン化銀写真乳剤。

一般式(III)

【化3】

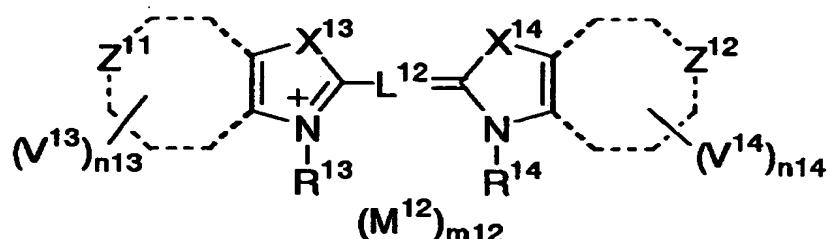


式中、R¹¹、R¹²は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、このうち少なくとも一方は-SO₃H以外の解離性基で置換されてい

る。 X^{11} 、 X^{12} はそれぞれ酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 NR^{15} 、 $CR^{16}R^{17}$ 、 $L^{13}=L^{14}$ を表し、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を、 L^{13} 、 L^{14} はメチン基を表す。 V^{11} 、 V^{12} はそれぞれ置換基を表し、 n^{11} 、 n^{12} は0以上の整数を表すが、 n^{11} 、 n^{12} が2以上の場合はそれぞれの V^{11} 、 V^{12} は互いに同一でも異なっていてもよい。 L^{11} はメチン基を表し、 M^{11} は対イオンを表し、 m^{11} は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

一般式(IV)

【化4】



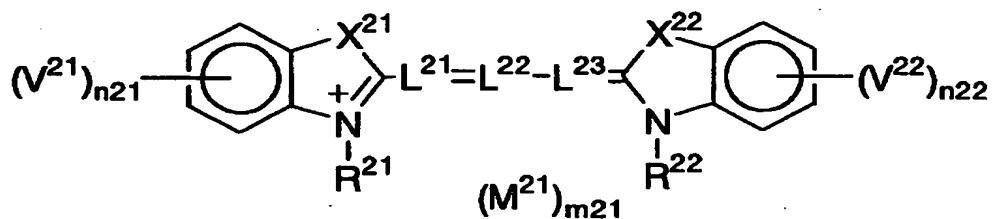
式中、 R^{13} 、 R^{14} は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、このうち少なくとも一方は $-SO_3H$ 以外の解離性基で置換されている。 X^{13} 、 X^{14} はそれぞれ酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 NR^{18} 、 $CR^{19}R^{20}$ 、 $L^{15}=L^{16}$ を表し、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を、 L^{15} 、 L^{16} はメチン基を表す。 Z^{11} はベンゼン環またはナフタレン環を表し、 Z^{12} はナフタレン環を表し、 V^{13} 、 V^{14} はそれぞれ置換基を表し、 n^{13} 、 n^{14} は0以上の整数を表すが、 n^{13} 、 n^{14} が2以上の場合はそれぞれの V^{13} 、 V^{14} は互いに同一でも異なっていてもよい。 L^{12} はメチン基を表し、 M^{12} は対イオンを表し、 m^{12} は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

【請求項7】 請求項6記載の一般式(III)および一般式(IV)の増感色素において、 $-SO_3H$ 以外の解離性基が $-COOH$ 、 $-CONHSO_2R$ 、 $-SO_2NHCOR$ 、 $-SO_2NHSO_2R$ 、 $-CONHCOR$ より選ばれることを特徴とする請求項6記載のハロゲン化銀写真乳剤。式中、Rはアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロシクリルオキシ基、アミノ基を表す。

【請求項8】 請求項1、2、3、4または5記載の乳剤に含まれる増感色素のうち少なくとも1種が下記一般式(V)、少なくとも1種が一般式(VI)で表されることを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載のハロゲン化銀写真乳剤。

一般式(V)

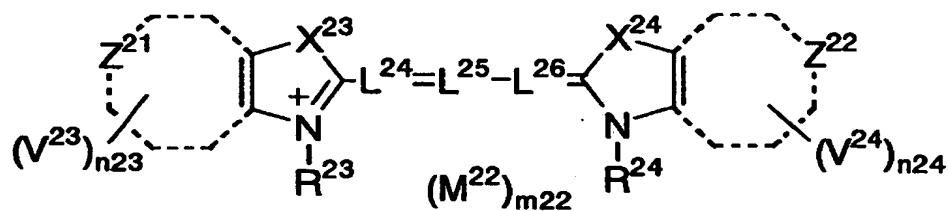
【化5】



式中、R²¹、R²²は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、このうち少なくとも一方は-SO₃H以外の解離性基で置換されている。X²¹、X²²はそれぞれ酸素原子、硫黄原子、セレン原子、NR²⁵、CR²⁶R²⁷、L²⁷=L²⁸を表し、R²⁵、R²⁶、R²⁷は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を、L²⁷、L²⁸はメチン基を表す。V²¹、V²²はそれぞれ置換基を表し、n²¹、n²²は0以上の整数を表すが、n²¹、n²²が2以上の場合にはそれぞれのV²¹、V²²は互いに同一でも異なっていてもよい。L²¹、L²²、L²³はメチン基を表し、M²¹は対イオンを表し、m²¹は分子中の電荷を中和するために必要な0以上の数を表す。

一般式(VI)

【化6】



式中、R²³、R²⁴は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、このうち少なくとも一方は-SO₃H以外の解離性基で置換されてい

る。X²³、X²⁴はそれぞれ酸素原子、硫黄原子、セレン原子、NR²⁸、CR²⁹R³⁰、L²⁹=L³⁰を表し、R²⁸、R²⁹、R³⁰は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を、L²⁹、L³⁰はメチン基を表す。Z²¹はベンゼン環またはナフタレン環を表し、Z²²はナフタレン環を表し、V²³、V²⁴はそれぞれ置換基を表し、n²³、n²⁴は0以上の整数を表すが、n²³、n²⁴が2以上の場合にはそれぞれのV²³、V²⁴は互いに同一でも異なっていてもよい。L²⁴、L²⁵、L²⁶はメチン基を表し、M²²は対イオンを表し、m²²は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

【請求項9】 請求項8記載の一般式(V)および一般式(VI)の増感色素において、-SO₃H以外の解離性基が-COOH、-CONHSO₂R、-SO₂NHCOR、-SO₂NHSO₂R、-CONHCORより選ばれることを特徴とする請求項8記載のハロゲン化銀写真乳剤。式中、Rはアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロシクリルオキシ基、アミノ基を表す。

【請求項10】 請求項1～9記載の乳剤において、乳剤中のハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上がアスペクト比2以上の平板状粒子であることを特徴とする請求項1～9記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項11】 請求項1～9記載の乳剤がセレン増感剤で化学増感されていることを特徴とする請求項1～9記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項12】 支持体上に請求項1～11記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有する乳剤層を少なくとも1層含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ハロゲン化銀写真乳剤、およびハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。さらに詳しくは、高感度で迅速処理においても処理後の残色の少ないハロゲン化銀写真乳剤、およびハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来から、ハロゲン化銀写真感光材料の高感度化、および処理後の残色低減のために、多大の努力がなされてきた。写真に高感度、高画質化を求められる一方で、写真処理の迅速化の要求、環境問題に対する廃液量低減の要求などが近年特に強まっており、被りや残色等の悪影響を生じさせずに、ハロゲン化銀粒子を高感度に分光増感する技術の重要性はますます高まっている。

分光増感のために用いられる増感色素は、ハロゲン化銀写真感光材料の性能に大きな影響を与えることが知られている。増感色素においては、構造上の僅かな違いが、感度・被り・保存安定性・処理後の残存着色（残色）などの写真性能に大きな影響を与え、また増感色素を2種以上併用することによっても写真性能に大きな影響を与えるが、その効果を事前に予測するのは困難であり、従来から多くの研究者は数多くの増感色素を合成し、また数多くの増感色素の併用を検討してその写真性能を調べる努力をしてきた。しかし、依然として写真性能を予想することができないのが現状である。

平板状粒子は体積に対する表面積（比表面積）が大きく、増感色素を多量に吸着できる点で分光増感にとっては好ましいが、それだけ処理後の色素の残存（残色）が多くなる。残色はかぶりとして観測され、かぶりの問題がレギュラー粒子よりも深刻となる。一方、カラープリント材料においては現在、180秒のカラー現像時間が主流となっている。さらに処理時間を短縮することが望まれているが、処理時間を短縮すると乳剤中で使用している増感色素の残存量は増大し、かぶりの問題は一層深刻となる。したがって、残色に起因するかぶりを低減する技術が望まれていた。

【0003】**【発明が解決しようとする課題】**

本発明の課題は、高感度で迅速処理においても処理後の残色の少ないハロゲン化銀写真乳剤、およびハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

【0004】**【課題を解決するための手段】**

本発明の課題は銳意研究を行なった結果、下記の（1）～（12）によって達

成することができた。すなわち、

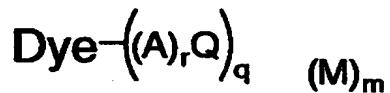
【0005】

(1) 下記一般式(I)の増感色素を少なくとも2種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

一般式(I)

【0006】

【化7】



【0007】

式中、Dyeは色素部、Aは連結基、Qは解離性基、rは0または1、qは1以上の整数を表す。ただし少なくとも1つのQは $\text{-SO}_3\text{H}$ 以外の解離性基である。Mは対イオンを表し、mは分子内の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表し、mが2以上のときMは同一である必要はない。

【0008】

(2) 前記(1)に記載の増感色素が、少なくとも1つの $\text{-SO}_3\text{H}$ と少なくとも1つの $\text{-SO}_3\text{H}$ 以外の解離性基を持つことを特徴とする上記(1)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0009】

(3) 前記(1)または(2)に記載の増感色素において、 $\text{-SO}_3\text{H}$ 以外の解離性基が -COOH 、 $\text{-CONHSO}_2\text{R}$ 、 $\text{-SO}_2\text{NHCOR}$ 、 $\text{-SO}_2\text{NHSO}_2\text{R}$ 、 -CONHCOR 、 $\text{-OSO}_3\text{H}$ 、 -PO(OH)_2 、 -OP(OH)_2 、 -B(OH)_2 、 -OB(OH)_2 、 -ArOH 、 -ArSH より選ばれることを特徴とする上記(1)または(2)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。式中、Rはアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロシクリルオキシ基、アミノ基を表し、Arはアリーレン基を表す。

【0010】

(4) 前記(1)、(2)または(3)に記載の増感色素がシアニン色素であることを特徴とする上記(1)、(2)または(3)に記載のハロゲン化銀写真

乳剤。

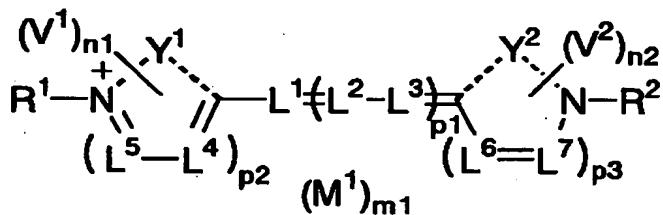
【0011】

(5) 前記(1)、(2)、(3)または(4)に記載の増感色素が下記一般式(II)で表されることを特徴とする上記(1)、(2)、(3)または(4)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

一般式(II)

【0012】

【化8】



【0013】

式中、R¹、R²は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、このうち少なくとも一方は-SO₃H以外の解離性基で置換されている。Y¹、Y²は5~6員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の炭素環または複素環と縮合していくてもよい。V¹、V²はそれぞれ置換基を表し、n¹、n²は0以上の整数（好みくは6以下、より好みくは2以下）を表すが、n¹、n²が2以上の場合はそれぞれのV¹、V²は互いに同一でも異なっていてもよい。L¹、L²、L³、L⁴、L⁵、L⁶、L⁷はそれぞれメチン基を表し、p¹は0、1、2または3を表し、p²、p³は0または1を表すが、p¹が2または3の場合は繰り返されるL²、L³は互いに同一でも異なっていてもよい。M¹は対イオンを表し、m¹は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

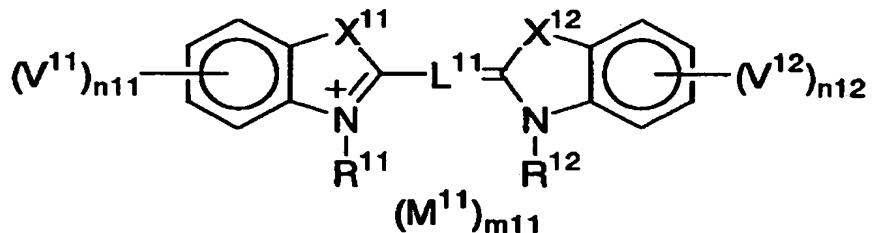
【0014】

(6) 前記(1)、(2)、(3)、(4)または(5)に記載の乳剤に含まれる増感色素のうち少なくとも1種が下記一般式(III)、少なくとも1種が一般式(IV)で表されることを特徴とする上記(1)、(2)、(3)、(4)または(5)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

一般式 (III)

【0015】

【化9】



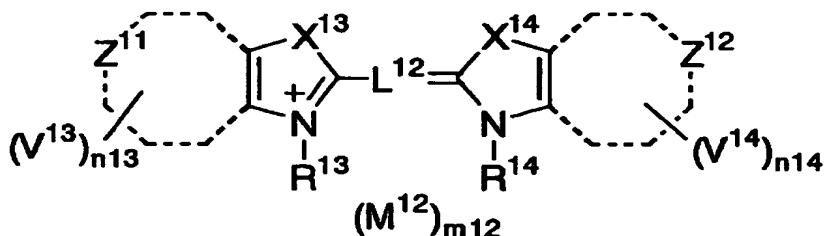
【0016】

式中、 R^{11} 、 R^{12} は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、このうち少なくとも一方は $-SO_3H$ 以外の解離性基で置換されている。 X^{11} 、 X^{12} はそれぞれ酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 NR^{15} 、 $CR^{16}R^{17}$ 、 $L^{13}=L^{14}$ を表し、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を、 L^{13} 、 L^{14} はメチン基を表す。 V^{11} 、 V^{12} はそれぞれ置換基を表し、 n^{11} 、 n^{12} は0以上の整数（4以下、好ましくは2以下）を表すが、 n^{11} 、 n^{12} が2以上の場合はそれぞれの V^{11} 、 V^{12} は互いに同一でも異なっていてもよい。 L^{11} はメチン基を表し、 M^{11} は対イオンを表し、 m^{11} は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

一般式 (IV)

【0017】

【化10】



【0018】

式中、 R^{13} 、 R^{14} は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、このうち少なくとも一方は $-SO_3H$ 以外の解離性基で置換されている。

る。X¹³、X¹⁴はそれぞれ酸素原子、硫黄原子、セレン原子、NR¹⁸、CR¹⁹R²⁰、L⁵=L¹⁶を表し、R¹⁸、R¹⁹、R²⁰は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を、L¹⁵、L¹⁶はメチン基を表す。Z¹¹はベンゼン環またはナフタレン環を表し、Z¹²はナフタレン環を表し、V¹³、V¹⁴はそれぞれ置換基を表し、n¹³、n¹⁴は0以上の整数(n¹³は4以下、好ましくは2以下、n¹⁴は6以下、好ましくは2以下)を表すが、n¹³、n¹⁴が2以上の場合はそれぞれのV¹³、V¹⁴は互いに同一でも異なっていてもよい。L¹²はメチン基を表し、M¹²は対イオンを表し、m¹²は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

【0019】

(7) 前記(6)に記載の一般式(III)および一般式(IV)の増感色素において、-SO₃H以外の解離性基が-COOH、-CONHSO₂R、-SO₂NHCOR、-SO₂NHSO₂R、-CONHCORより選ばれることを特徴とする上記(6)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。式中、Rはアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロシクリルオキシ基、アミノ基を表す。

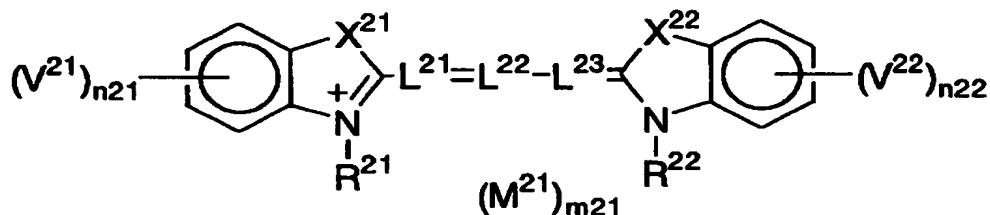
【0020】

(8) 前記(1)、(2)、(3)、(4)または(5)に記載の乳剤に含まれる増感色素のうち少なくとも1種が下記一般式(V)、少なくとも1種が一般式(VI)で表されることを特徴とする上記(1)、(2)、(3)、(4)または(5)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

一般式(V)

【0021】

【化11】



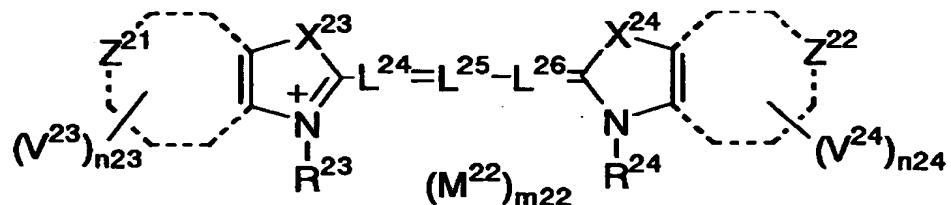
【0022】

式中、 R^{21} 、 R^{22} は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、このうち少なくとも一方は $-SO_3H$ 以外の解離性基で置換されている。 X^{21} 、 X^{22} はそれぞれ酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 NR^{25} 、 $CR^{26}R^{27}$ 、 $L^{27}=L^{28}$ を表し、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を、 L^{27} 、 L^{28} はメチン基を表す。 V^{21} 、 V^{22} はそれぞれ置換基を表し、 n^{21} 、 n^{22} は0以上の整数（4以下、好ましくは2以下）を表すが、 n^{21} 、 n^{22} が2以上の場合はそれぞれの V^{21} 、 V^{22} は互いに同一でも異なっていてもよい。 L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} はメチン基を表し、 M^{21} は対イオンを表し、 m^{21} は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

一般式 (VI)

【0023】

【化12】



【0024】

式中、 R^{23} 、 R^{24} は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、このうち少なくとも一方は $-SO_3H$ 以外の解離性基で置換されている。 X^{23} 、 X^{24} はそれぞれ酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 NR^{28} 、 $CR^{29}R^{30}$ 、 $L^{29}=L^{30}$ を表し、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を、 L^{29} 、 L^{30} はメチン基を表す。 Z^{21} はベンゼン環またはナフタレン環を表し、 Z^{22} はナフタレン環を表し、 V^{23} 、 V^{24} はそれぞれ置換基を表し、 n^{23} 、 n^{24} は0以上の整数（ n^{23} がベンゼン環の場合は4以下、好ましくは2以下、 n^{23} がナフタレン環の場合は6以下、好ましくは2以下、 n^{24} は6以下、好ましくは2以下）を表すが、 n^{23} 、 n^{24} が2以上の場合はそれとの V^{23} 、 V^{24} は互いに同一でも異なっていてもよい。 L^{24} 、 L^{25} 、 L^{26} はメチン基を表し、 M^{22} は対イオンを表し、 m^{22} は分子中の電荷を中和させるために必要な

0以上の数を表す。

【0025】

(9) 前記(8)に記載の一般式(V)および一般式(VI)の増感色素において、 $-SO_3H$ 以外の解離性基が-COOH、-CONHSO₂R、-SO₂NHCOR、-SO₂NHSO₂R、-CONHCORより選ばれることを特徴とする上記(8)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。式中、Rはアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロシクリルオキシ基、アミノ基を表す。

【0026】

(10) 前記(1)～(9)に記載の乳剤において、乳剤中のハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以上がアスペクト比2以上の平板状粒子であることを特徴とする上記(1)～(9)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0027】

(11) 前記(1)～(9)に記載の乳剤がセレン増感剤で化学増感されていることを特徴とする上記(1)～(9)に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【0028】

(12) 支持体上に前記(1)～(11)に記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有する乳剤層を少なくとも1層含むことを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【0029】

【発明の実施の形態】

以下に本発明に使用する増感色素について説明する。

本発明の増感色素は一般式(I)で表される。

【0030】

一般式(I)の解離性基Qとしては、解離(例えばプロトンなどの解離)によりアニオン性基となりえる基、すなわち負電荷を有することができる基であり、例えばpH5～10の間で90%以上解離するプロトン解離性酸性基が挙げられる。具体的には、例えばスルホ基($-SO_3H$)、カルボキシル基($-COOH$)、スルファト基($-OSO_3H$)、ホスホン酸基($-PO(OH)_2$)、リン酸基($-OP(OH)_2$)、ボロン酸基($-B(OH)_2$)、ホウ酸基($-OB(OH)_2$)、電子求引基が置換したアミノ基

(例えば、スルホニルカルバモイル基 (-CONHSO₂R) 、アシルカルバモイル基 (-CONHCOR) 、アシルスルファモイル基 (-SO₂NHCOR) 、スルホニルスルファモイル基 (-SO₂NHSO₂R) 、ヒドロキシアリール基 (-ArOH) 、メルカプトアリール基 (-ArSH) が挙げられる。

【0031】

上記の式中、R はアルキル基、アリール基、複素環基、アルコキシ基、アリーロキシ基、ヘテロシクリルオキシ基、アミノ基を表し、R としては好ましくは次のものが挙げられる。

例えば炭素数 1～18、好ましくは炭素数 1～10、さらに好ましくは炭素数 1～5 の無置換アルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、ブチル）、炭素数 1～18、好ましくは炭素数 1～10、さらに好ましくは炭素数 1～5 の置換アルキル基（ヒドロキシメチル、トリフルオロメチル、ベンジル、カルボキシエチル、エトキシカルボニルメチル、アセチルアミノメチル、またここでは好ましくは炭素数 2～18、さらに好ましくは炭素数 3～10、特に好ましくは炭素数 3～5 の不飽和炭化水素基（例えばビニル基、エチニル基、1-シクロヘキセニル基、ベンジリジン基、ベンジリデン基）も置換アルキル基に含まれることにする）、炭素数 6～20、好ましくは炭素数 6～15、さらに好ましくは炭素数 6～10 の置換または無置換のアリール基（例えばフェニル、ナフチル、p-カルボキシフェニル、p-ニトロフェニル、3,5-ジクロロフェニル、p-シアノフェニル、m-フルオロフェニル、p-トリル）、炭素数 1～20、好ましくは炭素数 2～10、さらに好ましくは炭素数 4～6 の置換されてもよいヘテロ環基（例えばピリジル、5-メチルピリジル、チエニル、フリル、モルホリノ、テトラヒドロフルフリル）、炭素数 1～10、好ましくは炭素数 1～8 のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ、2-メトキシエトキシ、2-ヒドロキシエトキシ、2-フェニルエトキシ）、炭素数 6～20、好ましくは炭素数 6～12、さらに好ましくは炭素数 6～10 のアリールオキシ基（例えばフェノキシ、p-メチルフェノキシ、p-クロロフェノキシ、ナフトキシ）、炭素数 1～20、好ましくは炭素数 3～12、さらに好ましくは炭素数 3～10 のヘテロシクリルオキシ基（複素環基で置換されたオキシ基を意味し、例えば2-チエニルオキシ、2-モルホリノオキシ）、アミノ基と

しては炭素数0～20、好ましくは炭素数0～12、さらに好ましくは炭素数0～8のアミノ基（例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、エチルアミノ、ジエチルアミノ、ヒドロキシエチルアミノ、ベンジルアミノ、アニリノ、ジフェニルアミノ、環を形成したモルホリノ、ピロリジノ）が挙げられる。さらにこれらに後述のVが置換していくてもよい。

さらに好ましくは、メチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基であり、特に好ましくはメチル基である。

【0032】

上記の式中、Arはアリーレン基を表し、好ましいアリーレン基としてはo-フェニレン、m-フェニレン、p-フェニレン、4,4'-ビフェニレン、1,2-ナフチレン、1,4-ナフチレン、1,8-ナフチレンなどが挙げられるが、より好ましくはo-フェニレン、m-フェニレン、p-フェニレンであり、特に好ましくはp-フェニレンである。

【0033】

なお、式中の解離性基は非解離型で表記（例えば、NH、CO₂H）したが、解離した形（例えば、N⁻、CO₂⁻）で表記することも可能である。

対塩として陽イオンが存在する場合、例えば(N⁻、Na⁺)と表記する。非解離状態では(NH)と表記するが、対塩のカチオン化合物がプロトンと考えれば、(N⁻、H⁺)と表記することも可能である。

実際には、色素の置かれたpHなどの環境により解離状態になったり、非解離状態になったりする。

【0034】

一般式(I)において、Aは連結基（好ましくは2価の連結基）を表す。この連結基は、好ましくは炭素原子、窒素原子、硫黄原子、酸素原子のうち、少なくとも1種を含む原子または原子団からなる。好ましくはアルキレン基（例えばメチレン、エチレン、エチリデン、プロピレン、トリメチレン、ブチレン、テトラメチレン、ペンチレン）、アリーレン基（例えばフェニレン、ナフチレン）、アルケニレン基（例えばエテニレン、プロペニレン）、アルキニレン基（例えばエチニレン、プロピニレン、これらは分岐していくてもよい）、アミド基、エステ

ル基、スルホンアミド基、スルホン酸エステル基、ウレイド基、スルホニル基、スルフィニル基、チオエーテル基、エーテル基、カルボニル基、 $-N(V_a)- (V_a)$ は水素原子または一価の置換基を表し、一価の置換基としては後述のVが挙げられる）、複素環2価基（例えば、6-クロロ-1,3,5-トリアジン-2,4-ジイル基、ピリミジン-2,4-ジイル基、キノキサリン-2,3-ジイル基）を1つまたはそれ以上組み合わせて構成される炭素数0以上100以下、好ましくは炭素数1以上20以下の連結基を表す。

【0035】

上記の連結基は、さらに後述のVで表される置換基を有してもよく、環（芳香族または非芳香族の炭化水素環、または複素環）を含有してもよく、分岐してもよい。

【0036】

さらに好ましくは炭素数1～10のアルキレン基（例えばメチレン、エチレン、プロピレン、ブチレン）、炭素数6～10のアリーレン基（例えばフェニレン、ナフチレン）、炭素数2～10のアルケニレン基（例えば、エテニレン、プロペニレン）、炭素数2～10のアルキニレン基（例えば、エチニレン、プロピニレン）、エーテル基、アミド基、エステル基、スルホアミド基、スルホン酸エ斯特ル基を1つまたはそれ以上組み合わせて構成される炭素数1～10の2価の連結基である。これらは、後述のVで置換されていてもよい。

【0037】

一般式(I)におけるdyeの解離性基を有する置換基(A)_rQとして具体的には、カルボキシアルキル基（例えばカルボキシメチル、2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル）、スルホアルキル基（例えば2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、2-[3-スルホプロポキシ]エチル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル、3-スルホプロポキシエトキシエチル）、スルホアルケニル基、スルファトアルキル基（例えば2-スルファトエチル基、3-スルファトプロピル、4-スルファトブチル）、アルキルスルホニルカルバモイルアルキル基（例えばメタンスルホニルカルバモイルメチル）、アシリカルバモイルアルキル基（例えばアセチルカルバモイルメチル）、アシリ

スルファモイルアルキル基（例えばアセチルスルファモイルメチル）、アルキルスルホニルスルファモイルアルキル基（例えばメタンスルホニルスルファモイルメチル）が挙げられる。

【0038】

一般式（I）の q は解離性基を持つ置換基(A)_rQ の数を表し、1以上の整数であるが好ましくは2以上（好ましくは4以下、より好ましくは2以下、特に好ましくは2である。）であり、その場合、複数の(A)_rQ は同一でも互いに異なっていてもよい。

【0039】

解離性基Q の置換位置としては、r = 0で色素部に直接置換していてもr = 1で側鎖に置換してもよいが、側鎖に置換していることが好ましく、特に塩基性核のN位の置換基上に解離性基を有していることが好ましい。

本発明の増感色素は、少なくとも1つの-SO₃H 以外の解離性基を持ち、好ましいのは少なくとも1つの-SO₃H 以外の解離性基と少なくとも1つの-SO₃H を持つ場合である。-SO₃H 以外の解離性基としては、-COOH、-OSO₃H、-CONHSO₂R、-CONHCOR、-SO₂NHCOR、-SO₂NHSO₂Rが好ましく、特に好ましくは-COOH、-CONHSO₂R である。

【0040】

一般式（I）のMは色素のイオン電荷を中性にするために必要であるとき、陽イオンまたは陰イオンの存在を示すために式の中に含められている。ある色素が陽イオン、陰イオンであるか、あるいは正味のイオン電荷を持つかどうかは、その置換基に依存する。典型的な陽イオンとしては水素イオン (H⁺)、アルカリ金属イオン（例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン）、アルカリ土類金属イオン（例えばカルシウムイオン）などの無機陽イオン、アンモニウムイオン（例えば、アンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン、1,8-ジアザビシクロ[5.4.0]-7-ウンデセニウムイオン）などの有機イオンが挙げられる。陰イオンは無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン化物陰イオン（例えばフッ化物イオン、塩化物イオン、臭化

物イオン、ヨウ化物イオン)、置換アリールスルホン酸イオン(例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロルベンゼンスルホン酸イオン)、アリールジスルホン酸イオン(例えば1,3-ベンゼンスルホン酸イオン、1,5-ナフタレンジスルホン酸イオン、2,6-ナフタレンジスルホン酸イオン)、アルキル硫酸イオン(例えばメチル硫酸イオン)、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマーまたは色素と逆電荷を有する他の色素を用いてもよい。

好ましい陽イオンは、ナトリウムイオン、カリウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、テトラエチルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン、メチルピリジニウムイオンである。好ましい陰イオンは過塩素酸イオン、ヨウ化物イオン、臭化物イオン、置換アリールスルホン酸イオン(例えばp-トルエンスルホン酸イオン)である。

■は電荷を均衡させるのに必要な0以上の数を表し、分子内塩を形成する場合は0である。好ましくは0以上4以下の数である。

【0041】

一般式(I)において、色素部Dyeにはいかなる色素を使用することも可能である。

例えば、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素、クマリン色素、アリーリデン色素、アントラキノン色素、トリフェニルメタン色素、アゾ色素、アゾメチン色素、スピロ化合物、メタロセン色素、フルオレノン色素、フルギド色素、ペリレン色素、フェナジン色素、フェノチアジン色素、キノン色素、インジゴ色素、ジフェニルメタン色素、ポリエン色素、アクリジン色素、アクリジノン色素、ジフェニルアミン色素、キナクリドン色素、キノフタロン色素、フェノキサジン色素、フタロペリレン色素、ポルフィリン色素、クロロフィル色素、フタロシアニン色素、金属錯体色素が挙げられ

る。

【0042】

好ましくは、シアニン色素、スチリル色素、ヘミシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素（3核メロシアニンの基本骨格としては、特開平3-171135号の一般式(I),(II)、特開平7-159920号記載の一般式(I)で表される基本骨格が好ましい）、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素、コンプレックスシアニン色素、コンプレックスメロシアニン色素、アロポーラー色素、オキソノール色素、ヘミオキソノール色素、スクアリウム色素、クロコニウム色素、アザメチン色素などのポリメチン発色団が挙げられる。さらに好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、3核メロシアニン色素、4核メロシアニン色素、ロダシアニン色素であり、特に好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素であり、最も好ましくはシアニン色素である。

【0043】

これらの色素の詳細については、F.M.Hamer著「Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds」、John Wiley & Sons社—ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、D.M.Sturmer著「Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry」、第18章、第14節、第482～515頁などに記載されている。

好ましい色素の一般式としては、米国特許第5,994,051号第32～36欄記載の一般式、および同第5,747,236号第30～34欄記載の一般式が挙げられる。また、シアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素の一般式は、米国特許第5,340,694号第21～22欄の(XI)、(XII)、(XIII)に示されているもの（ただし、 n_{12} 、 n_{15} 、 n_{17} 、 n_{18} の数は限定せず、0以上の整数（好ましくは4以下））が好ましい。

【0044】

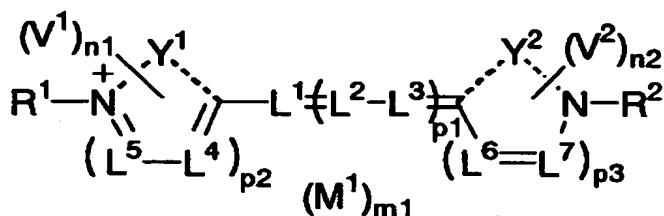
次に、本発明で用いる増感色素について、さらに詳細に説明する。

本発明の増感色素の中で、さらに好ましくは前記一般式(I)で表される増感色素が、一般式(II)または下記一般式(VII)、(VIII)から選ばれた場合である。

一般式 (II)

【0045】

【化13】



【0046】

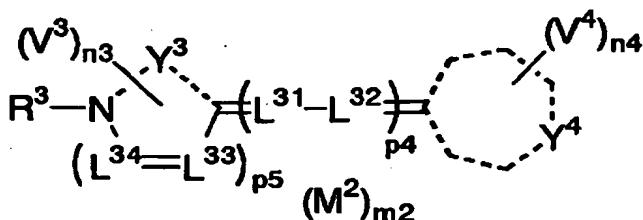
式 (II) 中、R¹、R²は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、このうち少なくとも一方は-SO₃H 以外の解離性基で置換されている。Y¹、Y²は5～6員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の炭素環または複素環と縮合していくてもよい。V¹、V²はそれぞれ置換基を表し、n¹、n²は0以上の整数（好ましくは6以下、より好ましくは2以下）を表すが、n¹、n²が2以上の場合はそれぞれのV¹、V²は互いに同一でも異なっていてもよい。L¹、L²、L³、L⁴、L⁵、L⁶、L⁷はそれぞれメチン基を表し、p¹は0、1、2または3を表し、p²、p³は0または1を表すが、p¹が2または3の場合は繰り返されるL²、L³は互いに同一でも異なっていてもよい。M¹は対イオンを表し、m¹は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

【0047】

一般式 (VII)

【0048】

【化14】



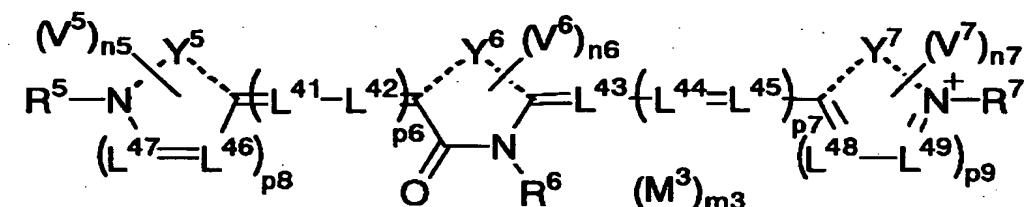
【0049】

式(VII)中、 R^3 は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、 $-SO_3H$ 以外の解離性基で置換されている。 Y^3 は5~6員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の炭素環または複素環と縮合してもよい。 Y^4 は酸性核を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の炭素環または複素環と縮合してもよい。 V^3 、 V^4 はそれぞれ置換基を表し、 n^3 、 n^4 は0以上の整数を表すが、 n^3 、 n^4 が2以上の場合はそれぞれの V^3 、 V^4 は互いに同一でも異なっていてもよい。 n^3 は好ましくは6以下、より好ましくは2以下であり、 n^4 は好ましくは2以下である。 L^{31} 、 L^{32} 、 L^{33} 、 L^{34} はそれぞれメチン基を表し、 p^4 は0、1、2または3を表し、 p^5 は0または1を表すが、 p^4 が2または3の場合は繰り返される L^{31} 、 L^{32} は互いに同一でも異なっていてもよい。 M^2 は対イオンを表し、 m^2 は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

一般式(VIII)

【0050】

【化15】



【0051】

式(VIII)中、 R^5 、 R^6 、 R^7 は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、このうち少なくとも一つは $-SO_3H$ 以外の解離性基で置換されている。 Y^5 、 Y^6 、 Y^7 は5~6員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表し、さらに他の炭素環または複素環と縮合してもよい。 V^5 、 V^6 、 V^7 はそれぞれ置換基を表し、 n^5 、 n^6 、 n^7 は0以上の整数を表すが、 n^5 、 n^6 、 n^7 が2以上の場合はそれぞれの V^5 、 V^6 、 V^7 は互いに同一でも異なっていてもよい。 n^5 、 n^7 は好ましくは6以下、より好ましくは2以下であり、 n^6 は好ましくは1以下より好ましくは0である。 L^{41} 、 L^{42} 、 L^{43} 、 L^{44} 、 L^{45} 、 L^{46} 、 L^{47} 、 L^{48} 、 L^{49} はそ

それぞれメチル基を表し、 p^6 、 p^7 は0、1、2または3を表し、 p^8 、 p^9 は0または1を表すが、 p^6 、 p^7 が2または3の場合は繰り返される L^{41} 、 L^{42} 、 L^{44} 、 L^{45} は互いに同一でも異なっていてもよい。 M^3 は対イオンを表し、 m^3 は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。

【0052】

一般式(II)、(VII)および(VIII)において、 γ^1 、 γ^2 、 γ^3 、 γ^5 、 γ^7 は5～6員の含窒素複素環を形成するのに必要な原子群を表し、これらに炭素環または複素環が縮合していくてもよく、縮合環としては、芳香族環または非芳香族環いずれでもよい。好ましくは芳香族環であり、例えばベンゼン環、ナフタレン環などの炭化水素芳香族環や、ピラジン環、チオフェン環などの複素芳香族環が挙げられる。

【0053】

上記の5～6員の含窒素複素環としてはチアゾリン核、チアゾール核、ベンゾチアゾール核、オキサゾリン核、オキサゾール核、ベンゾオキサゾール核、セレナゾリン核、セレナゾール核、ベンゾセレナゾール核、3,3-ジアルキルインドレン核（例えば3,3-ジメチルインドレン）、イミダゾリン核、イミダゾール核、ベンズイミダゾール核、2-ピリジン核、4-ピリジン核、2-キノリン核、4-キノリン核、1-イソキノリン核、3-イソキノリン核、イミダゾ[4,5-b]キノキザリン核、オキサジアゾール核、チアジアゾール核、テトラゾール核、ピリミジン核などを挙げることができるが、好ましくはベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、3,3-ジアルキルインドレン核（例えば3,3-ジメチルインドレン）、ベンズイミダゾール核、2-ピリジン核、4-ピリジン核、2-キノリン核、4-キノリン核、1-イソキノリン核、3-イソキノリン核であり、さらに好ましくはベンゾチアゾール核、ベンゾオキサゾール核、3,3-ジアルキルインドレン核（例えば3,3-ジメチルインドレン）、ベンズイミダゾール核であり、さらに好ましくはベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核、ベンズイミダゾール核であり、特に好ましくはベンゾオキサゾール核、ベンゾチアゾール核である。

【0054】

一般式(VII)において、 γ^4 は非環式または環式の酸性核を形成するために必要

な原子群を表すが、いかなる一般のメロシアニン色素の酸性核の形をとることもできる。好ましい形においてY⁴のメチル鎖連結位置の隣がチオカルボニル基またはカルボニル基となっている。

【0055】

ここでいう酸性核とは、例えばT.H.James編「The Theory of the Photographic Process」第4版、MacMillan Publishing社刊、1977年、198頁により定義される。具体的には、米国特許第3, 567, 719号、同第3, 575, 869号、同第3, 804, 634号、同第3, 837, 862号、同第4, 002, 480号、同第4, 925, 777号、特開平3-167546号などに記載されているものが挙げられる。

酸性核が、炭素、窒素、およびカルコゲン（典型的には酸素、硫黄、セレン、およびテルル）原子からなる5～6員の含窒素複素環を形成するとき好ましく、次の核が挙げられる。

【0056】

2-ピラゾリン-5-オン、ピラゾリジン-3,5-ジオン、イミダゾリン-5-オン、ヒダントイン、2-または4-チオヒダントイン、2-イミノオキサゾリジン-4-オン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2,4-ジオン、イソオキサゾリン-5-オン、2-チアゾリン-4-オン、チアゾリジン-4-オン、チアゾリジン-2,4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2,4-ジチオン、イソローダニン、インダン-1,3-ジオン、チオフェン-3-オン、チオフェン-3-オン-1,1-ジオキシド、インドリン-2-オン、インドリン-3-オン、2-オキソインダゾリニウム、3-オキソインダゾリニウム、5,7-ジオキソ-6,7-ジヒドロチアゾロ[3,2-a]ピリミジン、シクロヘキサン-1,3-ジオン、3,4-ジヒドロイソキノリン-4-オン、1,3-ジオキサン-4,6-ジオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸、クロマン-2,4-ジオン、インダゾリン-2-オン、ピリド[1,2-a]ピリミジン-1,3-ジオン、ピラゾロ[1,5-b]キナゾロン、ピラゾロ[1,5-a]ベンズイミダゾール、ピラゾロピリドン、1,2,3,4-テトラヒドロキノリン-2,4-ジオン、3-オキソ-2,3-ジヒドロベンゾ[d]チオフェン-1,1-ジオキシド、3-ジシアノメチレン-2,3-ジヒドロベンゾ[d]チオフェン-1,1-ジオキシドの核、およびこれらの核を形成しているカル

ボニル基もしくはチオカルボニル基をケトメチレンやシアノメチレンなどの構造を有する活性メチレン化合物の活性メチレン位で置換したエキソメチレン構造を有する核。

【0057】

Y^4 として好ましくはヒダントイン、2-または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2,4-ジオン、チアゾリジン-2,4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2,4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸であり、さらに好ましくは、ヒダントイン、2-または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸である。特に好ましくは2-または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸である。

【0058】

一般式 (VIII)において、 Y^6 によって形成される5～6員の含窒素複素環は、 Y^4 によって表される複素環からオキソ基、またはチオキソ基を除いたものである。好ましくはヒダントイン、2-または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、2-チオオキサゾリン-2,4-ジオン、チアゾリジン-2,4-ジオン、ローダニン、チアゾリジン-2,4-ジチオン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキソ基、またはチオキソ基を除いたものであり、さらに好ましくは、ヒダントイン、2-または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニン、バルビツール酸、2-チオバルビツール酸からオキソ基、またはチオキソ基を除いたものであり、特に好ましくは2-または4-チオヒダントイン、2-オキサゾリン-5-オン、ローダニンからオキソ基、またチオキソ基を除いたものである。

【0059】

一般式 (II)、(VII)および(VIII)において、これらの含窒素複素環 Y^1 ～ Y^7 上の置換基 V^1 ～ V^7 (総称してVとする)で示される置換基としては特に制限は無いが、例えばハロゲン原子、アルキル基(シクロアルキル基を含む)、アルケニル基(シクロアルケニル基を含む)、アルキニル基、アリール基、複素環基、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基、アリールオキシ基、シリルオキシ基、ヘテロ環オキシ基、アシルオキシ基、カルバモイル

オキシ基、アルコキシカルボニルオキシ基、アリールオキシカルボニルオキシ、アミノ基（アニリノ基を含む）、アシルアミノ基、アミノカルボニルアミノ基、アルコキシカルボニルアミノ基、アリールオキシカルボニルアミノ基、スルファモイルアミノ基、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基、メルカプト基、アルキルチオ基、アリールチオ基、ヘテロ環チオ基、スルファモイル基、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフィニル基、アルキルおよびアリールスルホニル基、アシル基、アリールオキシカルボニル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、アリールおよびヘテロ環アゾ基、イミド基、ホスフィノ基、ホスフニル基、ホスフィニルオキシ基、ホスフィニルアミノ基、シリル基が例として挙げられる。

【0060】

さらに詳しくは、Vはハロゲン原子（例えば塩素、臭素、ヨウ素）、アルキル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルキル基を表す。それらは、アルキル基（好ましくは炭素数1～30のアルキル基、例えばメチル、エチル、n-プロピル、イソプロピル、t-ブチル、n-オクチル、エイコシル、2-クロロエチル、2-シアノエチル、2-エチルヘキシル）、シクロアルキル基（好ましくは炭素数3～30の置換または無置換のシクロアルキル基、例えばシクロヘキシル、シクロペンチル、4-n-デシルシクロヘキシル）、ビシクロアルキル基（好ましくは炭素数5～30の置換もしくは無置換のビシクロアルキル基、例えばビシクロ[1.2.2]ヘプタン-2-イル、ビシクロ[2.2.2]オクタン-3-イル）、さらに環構造が多いトリシクロ構造なども包含するものである。以下に説明する置換基の中のアルキル基（例えばアルキルチオ基のアルキル基）はこのような概念のアルキル基に加え、下記のアルケニル基、シクロアルケニル基、ビシクロアルケニル基、アルキニル基等も含むものとする。〕、アルケニル基〔直鎖、分岐、環状の置換もしくは無置換のアルケニル基を表す。それらはアルケニル基（好ましくは炭素数2～30の置換または無置換のアルケニル基、例えばビニル、アリル、プレニル、ゲラニル、オレイル）、シクロアルケニル基（好ましくは炭素数3～30の置換もしくは無置換のシクロアルケニル基、例えば2-シクロペンテン-1-イル、2-シクロヘキセン-1-イル）、ビシクロアルケニル基（置換もしくは無置換の

ビシクロアルケニル基、好ましくは炭素数5～30の置換もしくは無置換のビシクロアルケニル基、例えばビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン-1-イル、ビシクロ[2.2.2]オクト-2-エン-4-イル)を包含するものである。]、アルキニル基(好ましくは炭素数2～30の置換または無置換のアルキニル基、例えばエチニル、プロパルギル、トリメチルシリルエチニル基)、アリール基(好ましくは炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリール基、例えばフェニル、p-トリル、ナフチル、m-クロロフェニル、o-ヘキサデカノイルアミノフェニル)、複素環基(好ましくは5～6員の置換もしくは無置換の、芳香族もしくは非芳香族の複素環化合物から一個の水素原子を取り除いた一価の基であり、さらに好ましくは炭素数3～30の5～6員の芳香族の複素環基、例えば2-フリル、2-チエニル、2-ピリミジニル、2-ベンゾチアゾリル)、シアノ基、ヒドロキシル基、ニトロ基、カルボキシル基、アルコキシ基(好ましくは炭素数1～30の置換もしくは無置換のアルコキシ基、例えばメトキシ、エトキシ、イソプロポキシ、t-ブトキシ、n-オクチルオキシ、2-メトキシエトキシ)、アリールオキシ基(好ましくは炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールオキシ基、例えばフェノキシ、2-メチルフェノキシ、4-t-ブチルフェノキシ、3-ニトロフェノキシ、2-テトラデカノイルアミノフェノキシ)、シリルオキシ基(好ましくは炭素数3～20のシリルオキシ基、例えばトリメチルシリルオキシ、t-ブチルジメチルシリルオキシ)、ヘテロ環オキシ基(好ましくは炭素数2～30の置換もしくは無置換のヘテロ環オキシ基、例えば1-フェニルテトラゾール-5-オキシ、2-テトラヒドロピラニルオキシ)、アシルオキシ基(好ましくはホルミルオキシ基、炭素数2～30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルオキシ基、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルオキシ基、例えばホルミルオキシ、アセチルオキシ、ピバロイルオキシ、ステアロイルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-メトキシフェニルカルボニルオキシ)、カルバモイルオキシ基(好ましくは炭素数1～30の置換もしくは無置換のカルバモイルオキシ基、例えばN,N-ジメチルカルバモイルオキシ、N,N-ジエチルカルバモイルオキシ、モルホリノカルボニルオキシ、N,N-ジ-n-オクチルアミノカルボニルオキシ、N-n-オクチルカルバモイルオキシ)、アルコキシカルボニルオキシ基(好ましくは炭素数2～30の置換もしくは無置換のアルコキシカルボニルオキシ基、例えばメタセチルカルボニルオキシ、エチルカルボニルオキシ、p-メトキシカルボニルオキシ)。

換アルコキシカルボニルオキシ基、例えばメトキシカルボニルオキシ、エトキシカルボニルオキシ、t-ブトキシカルボニルオキシ、n-オクチルカルボニルオキシ）、アリールオキシカルボニルオキシ基（好ましくは炭素数7～30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルオキシ基、例えばフェノキシカルボニルオキシ、p-メトキシフェノキシカルボニルオキシ、p-n-ヘキサデシルオキシフェノキシカルボニルオキシ）、アミノ基（好ましくはアミノ基、炭素数1～30の置換もしくは無置換のアルキルアミノ基、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアニリノ基、例えばアミノ、メチルアミノ、ジメチルアミノ、アニリノ、N-メチルアニリノ、ジフェニルアミノ）、アシルアミノ基（好ましくはホルミルアミノ基、炭素数1～30の置換もしくは無置換のアルキルカルボニルアミノ基、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールカルボニルアミノ基、例えばホルミルアミノ、アセチルアミノ、ピバロイルアミノ、ラウロイルアミノ、ベンゾイルアミノ、3,4,5-トリ-n-オクチルオキシフェニルカルボニルアミノ）、アミノカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数1～30の置換もしくは無置換のアミノカルボニルアミノ基、例えばカルバモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノカルボニルアミノ、N,N-ジエチルアミノカルボニルアミノ、モルホリノカルボニルアミノ）、アルコキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数2～30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニルアミノ基、例えばメトキシカルボニルアミノ、エトキシカルボニルアミノ、t-ブトキシカルボニルアミノ、n-オクタデシルオキシカルボニルアミノ、N-メチルメトキシカルボニルアミノ）、アリールオキシカルボニルアミノ基（好ましくは炭素数7～30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニルアミノ基、例えばフェノキシカルボニルアミノ、p-クロロフェノキシカルボニルアミノ、m-（n-オクチルオキシフェノキシカルボニルアミノ）、スルファモイルアミノ基（好ましくは炭素数0～30の置換もしくは無置換のスルファモイルアミノ基、例えばスルファモイルアミノ、N,N-ジメチルアミノスルホニルアミノ、N-n-オクチルアミノスルホニルアミノ）、アルキルおよびアリールスルホニルアミノ基（好ましくは炭素数1～30の置換もしくは無置換のアルキルスルホニルアミノ基、炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールスルホニルアミノ基、例えばメチルスルホニルアミノ、ブチルスルホニルアミノ、フェニルスルホニルアミノ基、n-オクチルスルホニルアミノ）、アリ

ニルスルホニルアミノ、2,3,5-トリクロロフェニルスルホニルアミノ、p-メチルフェニルスルホニルアミノ)、メルカブト基、アルキルチオ基(好ましくは炭素数1~30の置換もしくは無置換のアルキルチオ基、例えばメチルチオ、エチルチオ、n-ヘキサデシルチオ)、アリールチオ基(好ましくは炭素数6~30の置換もしくは無置換のアリールチオ基、例えばフェニルチオ、p-クロロフェニルチオ、m-メトキシフェニルチオ)、ヘテロ環チオ基(好ましくは炭素数2~30の置換または無置換のヘテロ環チオ基、例えば2-ベンゾチアソリルチオ、1-フェニルテトラゾール-5-イルチオ)、スルファモイル基(好ましくは炭素数0~30の置換もしくは無置換のスルファモイル基、例えばN-エチルスルファモイル、N-(3-ドデシルオキシプロピル)スルファモイル、N,N-ジメチルスルファモイル、N-アセチルスルファモイル、N-ベンゾイルスルファモイル、N-(N'-フェニルカルバモイル)スルファモイル)、スルホ基、アルキルおよびアリールスルフィニル基(好ましくは炭素数1~30の置換または無置換のアルキルスルフィニル基、6~30の置換または無置換のアリールスルフィニル基、例えばメチルスルフィニル、エチルスルフィニル、フェニルスルフィニル、p-メチルフェニルスルフィニル)、アルキルおよびアリールスルホニル基(好ましくは炭素数1~30の置換または無置換のアルキルスルホニル基、6~30の置換または無置換のアリールスルホニル基、例えばメチルスルホニル、エチルスルホニル、フェニルスルホニル、p-メチルフェニルスルホニル)、アシル基(好ましくはホルミル基、炭素数2~30の置換または無置換のアルキルカルボニル基、炭素数7~30の置換もしくは無置換の炭素原子でカルボニル基と結合しているヘテロ環カルボニル基、例えばアセチル、ピバロイル、2-クロロアセチル、ステアロイル、ベンゾイル、p-n-オクチルオキシフェニルカルボニル、2-ピリジルカルボニル、2-フリルカルボニル)、アリールオキシカルボニル基(好ましくは炭素数7~30の置換もしくは無置換のアリールオキシカルボニル基、例えばフェノキシカルボニル、o-クロロフェノキシカルボニル、m-ニトロフェノキシカルボニル、p-t-ブチルフェノキシカルボニル)、アルコキシカルボニル基(好ましくは炭素数2~30の置換もしくは無置換アルコキシカルボニル基、例えばメトキシカルボニル、エトキシカルボニ

ル、t-ブトキシカルボニル、n-オクタデシルオキシカルボニル）、カルバモイル基（好ましくは炭素数1～30の置換もしくは無置換のカルバモイル基、例えばカルバモイル、N-メチルカルバモイル、N,N-ジメチルカルバモイル、N,N-ジ-n-オクチルカルバモイル、N-（メチルスルホニル）カルバモイル）、アリールおよびヘテロ環アゾ基（好ましくは炭素数6～30の置換もしくは無置換のアリールアゾ基、炭素数3～30の置換もしくは無置換のヘテロ環アゾ基、例えばフェニルアゾ、p-クロロフェニルアゾ、5-エチルチオ-1,3,4-チアジアゾール-2-イルアゾ）、イミド基（好ましくはN-スクシンイミド、N-フタルイミド）、ホスフィノ基（好ましくは炭素数2～30の置換もしくは無置換のホスフィノ基、例えばジメチルホスフィノ、ジフェニルホスフィノ、メチルフェノキシホスフィノ）、ホスフィニル基（好ましくは炭素数2～30の置換もしくは無置換のホスフィニル基、例えばホスフィニル、ジオクチルオキシホスフィニル、ジエトキシホスフィニル）、ホスフィニルオキシ基（好ましくは炭素数2～30の置換もしくは無置換のホスフィニルオキシ基、例えばジフェノキシホスフィニルオキシ、ジオクチルオキシホスフィニルオキシ）、ホスフィニルアミノ基（好ましくは炭素数2～30の置換もしくは無置換のホスフィニルアミノ基、例えばジメトキシホスフィニルアミノ、ジメチルアミノホスフィニルアミノ）、シリル基（好ましくは炭素数3～30の置換もしくは無置換のシリル基、例えばトリメチルシリル、t-ブチルジメチルシリル、フェニルジメチルシリル）、および一部重複するが、前述のQで表される解離性基を持つ基を表す。

【0061】

また2個の置換基Vが互いに連結してさらに縮合環を形成してもよく、縮合環としてはベンゼン環、シクロヘキセン環、ナフタレン環等の炭素環やピラジン環、チオフェン環等の複素環が挙げられるが、このような縮合環は存在しないことが好ましい。

置換基Vとして好ましいものは上述のアルキル基、アリール基、アルコキシ基、ハロゲン原子である。

【0062】

一般式(VII)において、Y⁴で表される酸性核に含まれる窒素原子に結合してい

るアルキル基、アリール基、または複素環基をR⁴とする。R⁴および一般式 (II)、(VII)、(VIII) におけるR¹、R²、R³、R⁵、R⁶、R⁷はアルキル基、アリール基、および複素環基であるが、具体的には、例えば炭素原子1～18、好ましくは1～7、特に好ましくは1～4の無置換アルキル基（例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル）、炭素原子1～18、好ましくは1～7、特に好ましくは1～4の置換アルキル基（例えば置換基として前述のVが置換したアルキル基が挙げられる。好ましくはアラルキル基（例えばベンジル、2-フェニルエチル）、不飽和炭化水素基（例えばアリル基）、ヒドロキシアルキル基（例えば2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル）、カルボキシアルキル基（例えば2-カルボキシエチル、3-カルボキシプロピル、4-カルボキシブチル、カルボキシメチル）、アルコキシアルキル基（例えば2-メトキシエチル、2-(2-メトキシエトキシ)エチル）、アリーロキシアルキル基（例えば2-フェノキシエチル、2-(1-ナフトキシ)エチル）、アルコキシカルボニルアルキル基（例えばエトキシカルボニルメチル、2-ベンジルオキシカルボニルエチル）、アリーロキシカルボニルアルキル基（例えば3-フェノキシカルボニルプロピル）、アシルオキシアルキル基（例えば2-アセチルオキシエチル）、アシルアルキル基（例えば2-アセチルエチル）、カルバモイルアルキル基（例えば2-モルホリノカルボニルエチル）、スルファモイルアルキル基（例えばN,N-ジメチルスルファモイルメチル）、スルホアルキル基（例えば2-スルホエチル、3-スルホプロピル、3-スルホブチル、4-スルホブチル、2-[3-スルホプロポキシ]エチル、2-ヒドロキシ-3-スルホプロピル、3-スルホプロポキシエトキシエチル）、スルホアルケニル基、スルファトアルキル基（例えば2-スルファトエチル基、3-スルファトプロピル、4-スルファトブチル）、複素環置換アルキル基（例えば2-(ピロリジン-2-オン-1-イル)エチル、テトラヒドロフルフリル）、アルキルスルホニルカルバモイルアルキル基（例えばメタンスルホニルカルバモイルメチル基）、アシルカルバモイルアルキル基（例えばアセチルカルバモイルメチル基）、アシルスルファモイルアルキル基（例えばアセチルスルファモイルメチル基）、アルキルスルホニルスルファモイルアルキル基（例えばメタンスルホニルスルファモイルメチル基）}、炭素数6～20、好

ましくは炭素数6～10、さらに好ましくは炭素数6～8の無置換アリール基（例えばフェニル基、1-ナフチル基）、炭素数6～20、好ましくは炭素数6～10、さらに好ましくは炭素数6～8の置換アリール基（例えば置換基の例として挙げた前述のVが置換したアリール基が挙げられる。具体的にはp-メトキシフェニル基、p-メチルフェニル基、p-クロロフェニル基などが挙げられる。）、炭素数1～20、好ましくは炭素数3～10、さらに好ましくは炭素数4～8の無置換複素環基（例えば2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリジル基、3-ピラゾリル、3-イソオキサゾリル、3-イソチアゾリル、2-イミダゾリル、2-オキサゾリル、2-チアゾリル、2-ピリダジル、2-ピリミジル、3-ピラジル、2-(1,3,5-トリアゾリル)、3-(1,2,4-トリアゾリル)、5-テトラゾリル）、炭素数1～20、好ましくは炭素数3～10、さらに好ましくは炭素数4～8の置換複素環基（例えば置換基の例として挙げた前述のVが置換した複素環基が挙げられる。具体的には5-メチル-2-チエニル基、4-メトキシ-2-ピリジル基などが挙げられる。）、および一部重複するが、前述のQで表される解離性基を持つ基が挙げられる。

【0063】

一般式(II)、(VII)、(VIII)において、 L^1 、 L^2 、 L^3 、 L^4 、 L^5 、 L^6 、 L^7 、 L^8 、 L^{32} 、 L^{33} 、 L^{34} 、 L^{41} 、 L^{42} 、 L^{43} 、 L^{44} 、 L^{45} 、 L^{46} 、 L^{47} 、 L^{48} 、 L^9 はそれぞれ独立にメチン基を表す。それぞれのメチン基は置換基を有していてもよく、置換基としては前述のVが挙げられる。例えば置換または無置換の炭素数1～15、好ましくは炭素数1～10、特に好ましくは炭素数1～5のアルキル基（例えば、メチル、エチル、2-カルボキシエチル）、置換または無置換の炭素数6～20、好ましくは炭素数6～15、さらに好ましくは炭素数6～10のアリール基（例えばフェニル、o-カルボキシフェニル）、置換または無置換の炭素数3～20、好ましくは炭素数4～15、さらに好ましくは炭素数6～10の複素環基（例えばN,N'-ジメチルバルビツール酸）、ハロゲン原子（例えばフッ素、塩素、臭素、ヨウ素）、炭素数1～15、好ましくは炭素数1～10、さらに好ましくは炭素数1～5のアルコキシ基（例えばメトキシ、エトキシ）、炭素数0～15、好ましくは炭素数2～10、さらに好ましくは炭素数4～10のアミノ基（例えばメチルアミノ、N,N-ジメチルアミノ、N-メチル-N-フェニルアミ

ノ、N-メチルピペラジノ)、炭素数1~15、好ましくは炭素数1~10、さらに好ましくは炭素数1~5のアルキルチオ基(例えばメチルチオ、エチルチオ)、炭素数6~20、好ましくは炭素数6~12、さらに好ましくは炭素数6~10のアリールチオ基(例えばフェニルチオ、p-メチルフェニルチオ)などが挙げられる。また他のメチン基と環を形成してもよく、もしくはY¹~Y⁷、R¹~R⁷、V¹~V⁷と共に環を形成することもできる。

【0064】

L⁴、L⁵、L⁶、L⁷、L³³、L³⁴、L⁴⁶、L⁴⁷、L⁴⁸およびL⁴⁹として好ましくは無置換メチン基である。

【0065】

p¹、p⁴、p⁶およびp⁷はそれぞれ独立に0、1、2または3を表す。好ましくは0、1、2であり、さらに好ましくは0、1である。p¹、p⁴、p⁶およびp⁷が2以上の時、メチン基が繰り返されるが同一である必要はない。

p²、p³、p⁵、p⁸およびp⁹はそれぞれ独立に0または1を表す。好ましくは0である。

【0066】

一般式(II)、(VII)、(VIII)において、M¹、M²、M³はそれぞれ対イオンを表し、前述のMと同様のものが好ましい。m¹、m²、m³は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表し、分子内塩を形成する場合には0である。好ましくは0以上4以下の数である。

【0067】

本発明では同一乳剤中に上記の一般式(I)で表される増感色素から選ばれる少なくとも2種を含有している。2種以上の増感色素は好ましくは一般式(II)、(VII)、および(VIII)の増感色素のうちから選ばれ、さらに好ましくは2種以上が一般式(II)で表されるようなシアニン色素である。

特に好ましくは、2種以上の増感色素はメチン鎖数の等しいシアニン色素である。

【0068】

本発明における2種以上の増感色素の組み合わせとして特に好ましいものを挙

げると、一般式(III)の色素と一般式(IV)の色素の組み合わせ、または一般式(V)の色素と一般式(VI)の色素の組み合わせである。

【0069】

以下に一般式(III)の色素について詳細に説明する。

R^{11} 、 R^{12} は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、具体的には一般式(II)の色素の R^1 、 R^2 の説明で列挙した基から好ましく選ぶことができる。ただし R^{11} 、 R^{12} のうち少なくとも一方は $-SO_3H$ 以外の解離性基で置換されており、具体的には一般式(I)の色素のQの説明で列挙した解離性基を挙げることができ、 $-COOH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-CONHSO_2R$ 、 $-CONHCOR$ 、 $-SO_2NH$ COR、 $-SO_2NHSO_2R$ (Rは好ましくはメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基であり、特に好ましくはメチル基)等が好ましく、特に好ましくは $-COOH$ 、 $-CONHSO_2R$ である。

【0070】

X^{11} 、 X^{12} はそれぞれ酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 NR^{15} 、 $CR^{16}R^{17}$ 、 L^1 $= L^{14}$ を表す。式中、 R^{15} 、 R^{16} 、 R^{17} は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、一般式(II)の色素の R^1 と同様の具体例を挙げができる。式中、 L^{13} 、 L^{14} はメチン基を表し、一般式(II)の色素の L^1 と同様の具体例を挙げができる。 X^{11} 、 X^{12} は好ましくは酸素原子、硫黄原子またはセレン原子であり、より好ましくは酸素原子または硫黄原子である。

【0071】

v^{11} 、 v^{12} はそれぞれ置換基を表し、 n^{11} 、 n^{12} は各々0以上の整数を表すが、 n^{11} 、 n^{12} が2以上の場合はそれぞれの v^{11} 、 v^{12} は互いに同一でも異なっていてもよい。 n^{11} 、 n^{12} は各々4以下の整数であり、好ましくは2以下、より好ましくは0または1である。 v^{11} 、 v^{12} は具体的には一般式(II)の色素の v^1 、 v^2 の説明で列挙した基から好ましく選ぶことができ、好ましくはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくはハロゲン原子であり、中でも塩素原子または臭素原子が好ましい。

【0072】

L^{11} はメチル基を表し、具体的には一般式（II）の色素の L^1 の説明で列挙した基から好ましく選ぶことができるが、好ましくは無置換メチル基である。

【0073】

M^{11} は対イオンを表し、 m^{11} は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。 M^{11} は具体的には一般式（I）の色素のMの説明で列挙したイオンから好ましく選ぶことができるが、好ましくは無機または有機の陽イオンであり、より好ましくはアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンであり、特にナトリウムイオン、カリウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、エチルピリジニウムイオンが好ましい。

また $m^{11}=0$ で分子内塩を形成することも好ましい。

【0074】

次に一般式（IV）の色素について詳細に説明する。

R^{13} 、 R^{14} は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、具体的には一般式（II）の色素の R^1 、 R^2 の説明で列挙した基から好ましく選ぶことができる。ただし R^{13} 、 R^{14} のうち少なくとも一方は $-SO_3H$ 以外の解離性基で置換されており、具体的には一般式（I）の色素のQの説明で列挙した解離性基を挙げることができ、 $-COOH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-CONHSO_2R$ 、 $-CONHCOR$ 、 $-SO_2NH$ COR、 $-SO_2NHSO_2R$ (R は好ましくはメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基であり、特に好ましくはメチル基) 等が好ましく、特に好ましくは $-COOH$ 、 $-CONHSO_2R$ である。

【0075】

X^{13} 、 X^{14} はそれぞれ酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 NR^{18} 、 $CR^{19}R^{20}$ 、 L^1 、 L^{16} を表す。式中、 R^{18} 、 R^{19} 、 R^{20} は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、一般式（II）の色素の R^1 と同様の具体例を挙げることができる。式中、 L^{15} 、 L^{16} はメチル基を表し、一般式（II）の色素の L^1 と同様の具体例を挙げることができる。 X^{13} 、 X^{14} は好ましくは酸素原子、硫黄原子またはセレン原子であり、より好ましくは酸素原子または硫黄原子である。

【0076】

Z^{11} はベンゼン環またはナフタレン環を表すが、ベンゼン環であることが好ましい。 Z^{11} 、 Z^{12} がナフタレン環を表す場合は、ナフト[1,2-d]アゾール型の縮合様式であることが好ましい。

【0077】

V^{13} 、 V^{14} はそれぞれ置換基を表し、 n^{13} 、 n^{14} は0以上の整数を表すが、 n^1 、 n^{14} が2以上の場合にはそれぞれの V^{13} 、 V^{14} は互いに同一でも異なっていてもよい。 n^{13} は4以下、好ましくは2以下、更に好ましくは0または1であり、特に好ましくは0である。 n^{14} は6以下、好ましくは2以下、更に好ましくは0または1であり、特に好ましくは0である。 V^{13} 、 V^{14} は具体的には一般式(II)の色素の V^1 、 V^2 の説明で列挙した基から好ましく選ぶことができ、 Z^{11} がベンゼン環である場合、 V^{13} は好ましくはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくはハロゲン原子であり、中でも塩素原子または臭素原子が好ましい。 n^{14} と、 Z^{11} がナフタレン環である場合の n^{13} は好ましくは0である。

【0078】

L^{12} はメチル基を表し、具体的には一般式(II)の色素の L^1 の説明で列挙した基から好ましく選ぶことができるが、好ましくは無置換メチル基である。

【0079】

M^{12} は対イオンを表し、 m^{12} は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上の数を表す。 M^{12} は具体的には一般式(I)の色素の M の説明で列挙したイオンから好ましく選ぶことができるが、好ましくは無機または有機の陽イオンであり、より好ましくはアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンであり、特にナトリウムイオン、カリウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、エチルピリジニウムイオンが好ましい。

また $m^{12}=0$ で分子内塩を形成することも好ましい。

【0080】

次に一般式(V)の色素について詳細に説明する。

R^{21} 、 R^{22} は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、具体的には一般式(II)の色素の R^1 、 R^2 の説明で列挙した基から好まし

く選ぶことができる。ただし R^{21} 、 R^{22} のうち少なくとも一方は $-SO_3H$ 以外の解離性基で置換されており、具体的には一般式(I)の色素のQの説明で列挙した解離性基を挙げることができ、 $-COOH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-CONHSO_2R$ 、 $-CONHCOR$ 、 $-SO_2NH$
 COR 、 $-SO_2NHSO_2R$ (Rは好ましくはメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基であり、特に好ましくはメチル基)等が好ましく、特に好ましくは $-COOH$ 、 $-CONHS$
 O_2R である。

【0081】

X^{21} 、 X^{22} はそれぞれ酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 NR^{25} 、 $CR^{26}R^{27}$ 、 L^2
 $=L^{28}$ を表す。式中、 R^{25} 、 R^{26} 、 R^{27} は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、一般式(II)の色素の R^1 と同様の具体例を挙げることができる。式中、 L^{27} 、 L^{28} はメチン基を表し、一般式(II)の色素の L^1 と同様の具体例を挙げることができる。 X^{21} 、 X^{22} は好ましくは酸素原子、硫黄原子またはセレン原子であり、より好ましくは酸素原子または硫黄原子である。

【0082】

v^{21} 、 v^{22} はそれぞれ置換基を表し、 n^{21} 、 n^{22} は0以上の整数を表すが、 n^2
 1 、 n^{22} が2以上の場合はそれぞれの v^{21} 、 v^{22} は互いに同一でも異なっていてもよい。 n^{21} 、 n^{22} は4以下、好ましくは2以下であり、より好ましくは0または1である。 v^{21} 、 v^{22} は具体的には一般式(II)の色素の V^1 、 V^2 の説明で列挙した基から好ましく選ぶことができ、好ましくはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくはハロゲン原子であり、中でも塩素原子または臭素原子が好ましい。

【0083】

L^{21} 、 L^{22} 、 L^{23} はメチン基を表し、具体的には一般式(II)の色素の L^1 の説明で列挙した基から好ましく選ぶことができるが、 L^{21} 、 L^{23} は好ましくは無置換メチン基であり、 L^{22} は好ましくは無置換アルキル基が置換したメチン基であり、特にメチル基またはエチル基が置換したメチン基が好ましい。

【0084】

M^{21} は対イオンを表し、 m^{21} は分子中の電荷を中和させるために必要な0以上

の数を表す。 M^{21} は具体的には一般式（I）の色素のMの説明で列挙したイオンから好ましく選ぶことができるが、好ましくは無機または有機の陽イオンであり、より好ましくはアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンであり、特にナトリウムイオン、カリウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、エチルピリジニウムイオンが好ましい。

また $m^{21} = 0$ で分子内塩を形成することも好ましい。

【0085】

次に一般式（VI）の色素について詳細に説明する。

R^{23} 、 R^{24} は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、具体的には一般式（II）の色素の R^1 、 R^2 の説明で列挙した基から好ましく選ぶことができる。ただし R^{23} 、 R^{24} のうち少なくとも一方は $-SO_3H$ 以外の解離性基で置換されており、具体的には一般式（I）の色素のQ の説明で列挙した解離性基を挙げることができ、 $-COOH$ 、 $-OSO_3H$ 、 $-CONHSO_2R$ 、 $-CONHCOR$ 、 $-SO_2NH$ COR、 $-SO_2NHSO_2R$ （R は好ましくはメチル基、エチル基、ヒドロキシエチル基であり、特に好ましくはメチル基）等が好ましく、特に好ましくは $-COOH$ 、 $-CONHSO_2R$ である。

【0086】

X^{23} 、 X^{24} はそれぞれ酸素原子、硫黄原子、セレン原子、 NR^{28} 、 $CR^{29}R^{30}$ 、 L^2 、 $L^9=L^{30}$ を表す。式中、 R^{28} 、 R^{29} 、 R^{30} は置換もしくは無置換の、アルキル基、アリール基または複素環基を表し、一般式（II）の色素の R^1 と同様の具体例を挙げることができる。式中、 L^{29} 、 L^{30} はメチン基を表し、一般式（II）の色素の L^1 と同様の具体例を挙げることができる。 X^{23} 、 X^{24} は好ましくは酸素原子、硫黄原子またはセレン原子であり、より好ましくは酸素原子または硫黄原子である。

【0087】

Z^{21} はベンゼン環またはナフタレン環を表すが、ベンゼン環であることが好ましい。 Z^{21} 、 Z^{22} がナフタレン環を表す場合は、ナフト[1,2-d]アゾール型の縮合様式であることが好ましい。

【0088】

v^{23} 、 v^{24} はそれぞれ置換基を表し、 n^{23} 、 n^{24} は 0 以上の整数を表すが、 n^2 3、 n^{24} が 2 以上の場合にはそれぞれの v^{23} 、 v^{24} は互いに同一でも異なっていてもよい。 n^{23} がベンゼン環の場合は 4 以下の整数、好ましくは 2 以下、より好ましくは 0 または 1 であり、 n^{23} がナフタレン環の場合は 6 以下、好ましくは 2 以下、より好ましくは 0 または 1 であり、特に好ましくは 0 である。 n^{24} は 6 以下、好ましくは 2 以下、より好ましくは 0 または 1 であり、特に好ましくは 0 である。 v^{23} 、 v^{24} は具体的には一般式 (II) の色素の v^1 、 v^2 の説明で列挙した基から好ましく選ぶことができ、 Z^{21} がベンゼン環である場合、 v^{23} は好ましくはアルキル基、アルコキシ基、ハロゲン原子であり、より好ましくはハロゲン原子であり、中でも塩素原子または臭素原子が好ましい。

【0089】

L^{24} 、 L^{25} 、 L^{26} はメチン基を表し、具体的には一般式 (II) の色素の L^1 の説明で列挙した基から好ましく選ぶことができるが、 L^{24} 、 L^{26} は好ましくは無置換メチン基であり、 L^{25} は好ましくは無置換アルキル基が置換したメチン基であり、特にメチル基、エチル基が置換したメチン基が好ましい。

【0090】

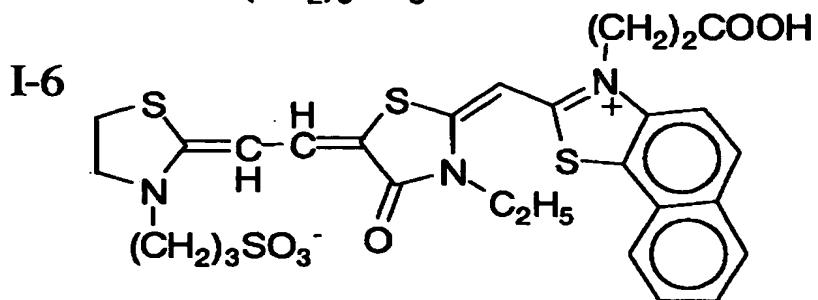
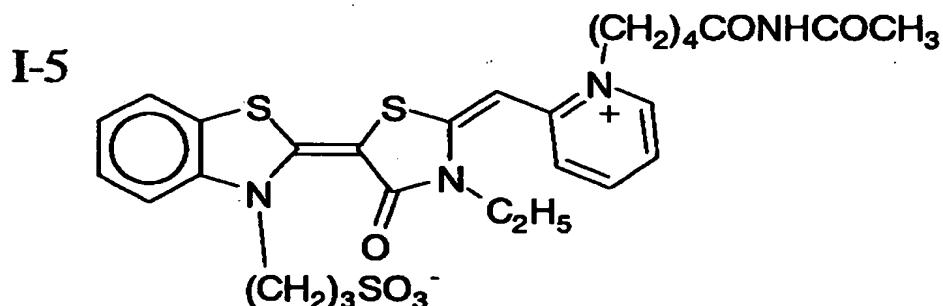
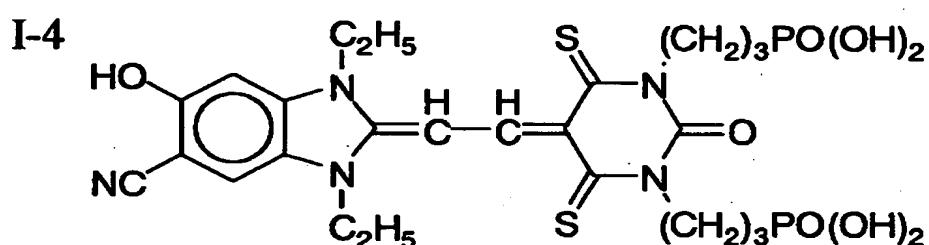
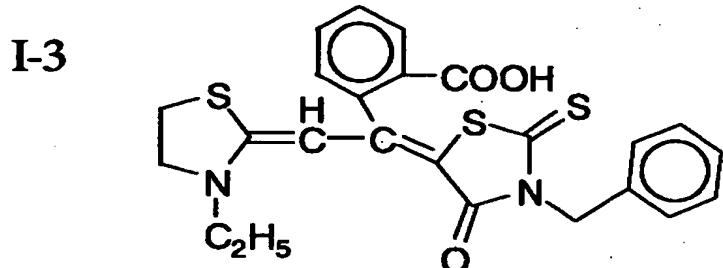
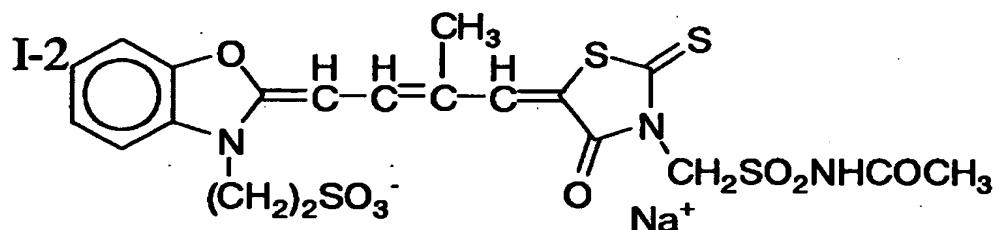
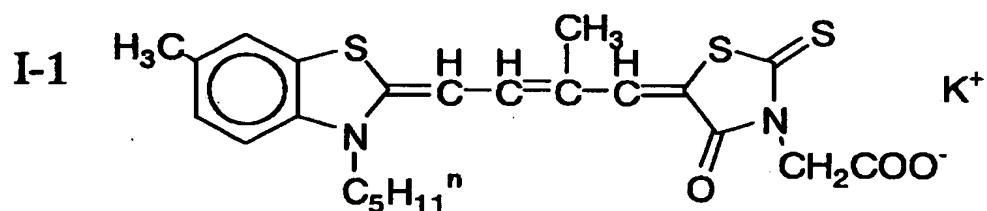
M^{22} は対イオンを表し、 m^{22} は分子中の電荷を中和させるために必要な 0 以上の数を表す。 M^{22} は具体的には一般式 (I) の色素の M の説明で列挙したイオンから好ましく選ぶことができるが、好ましくは無機または有機の陽イオンであり、より好ましくはアルカリ金属イオンまたはアンモニウムイオンであり、特にナトリウムイオン、カリウムイオン、トリエチルアンモニウムイオン、エチルピリジニウムイオンが好ましい。

【0091】

以下に本発明の増感色素の具体例を示すが、これにより本発明が制限されるわけではない。

【0092】

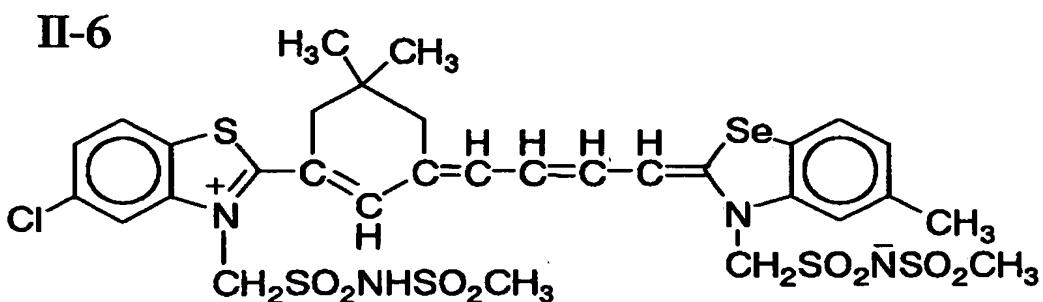
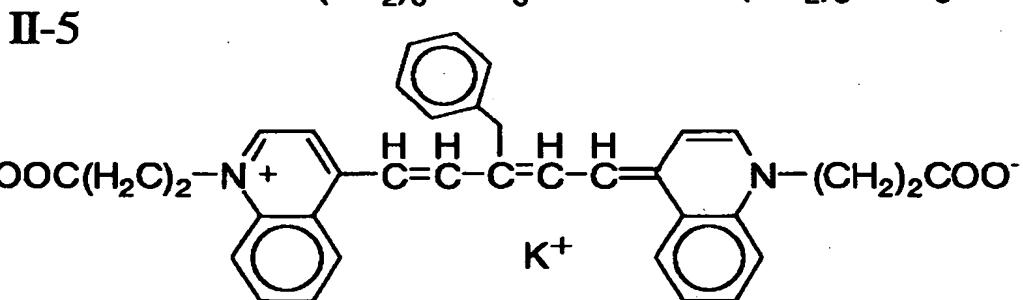
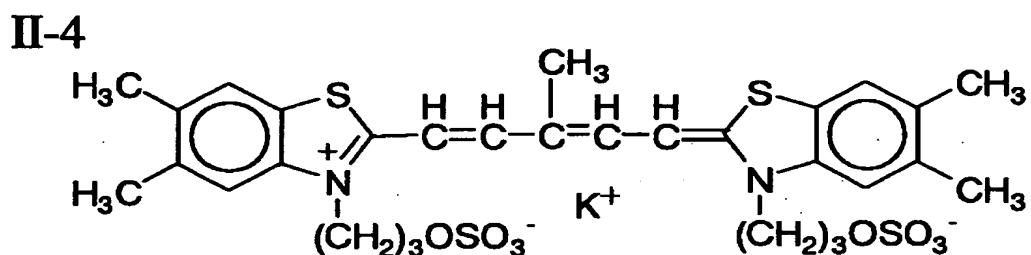
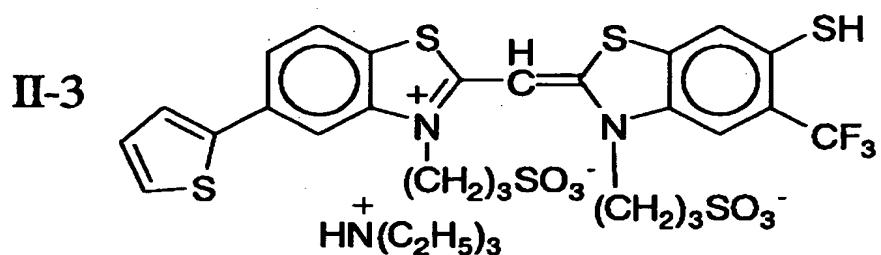
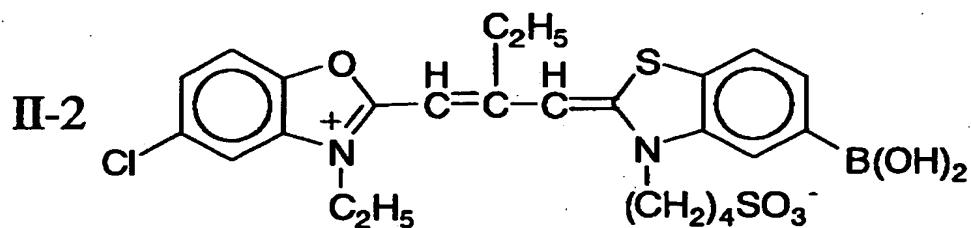
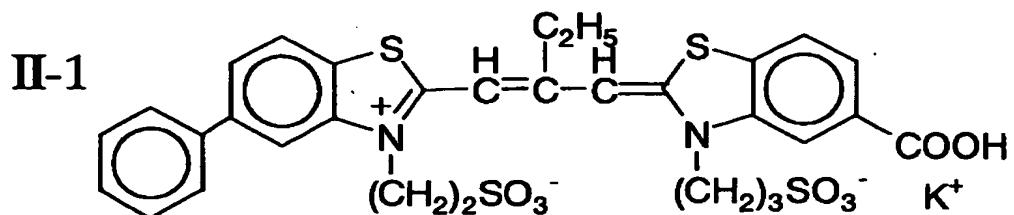
【化16】



特2000-132280

【0093】

【化17】

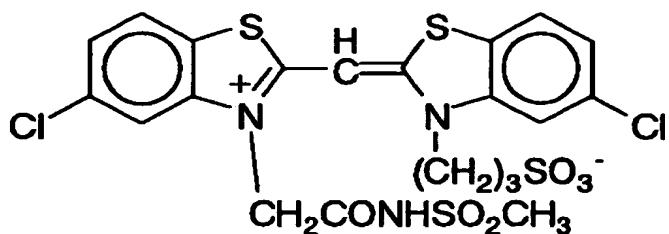


特2000-132280

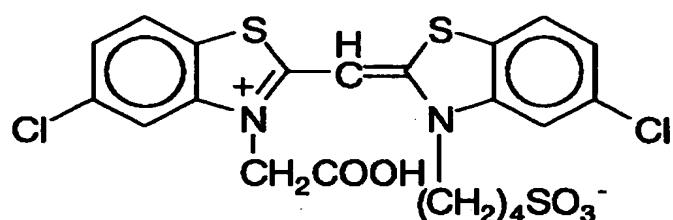
【0094】

【化18】

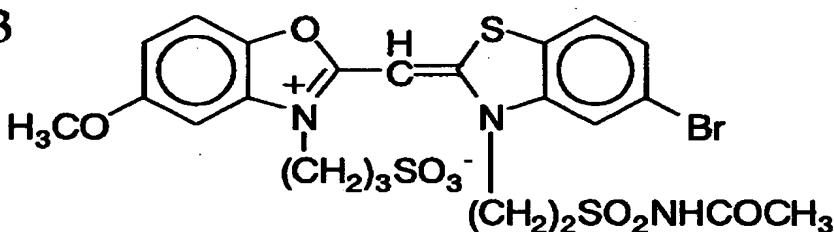
III-1



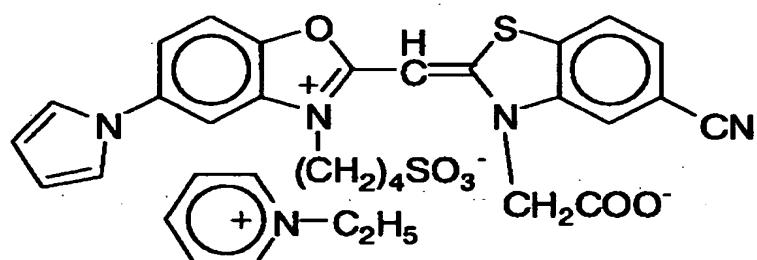
III-2



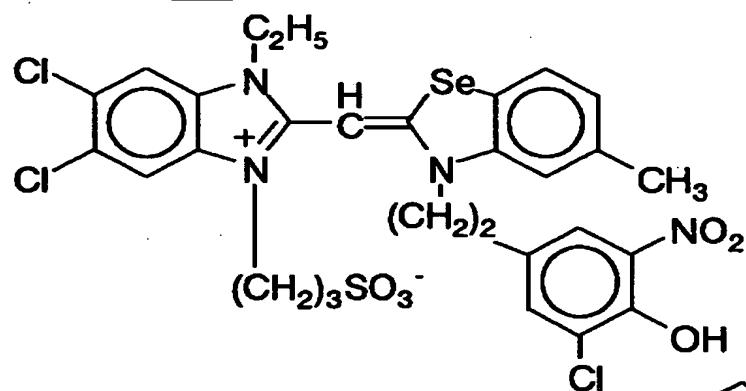
III-3



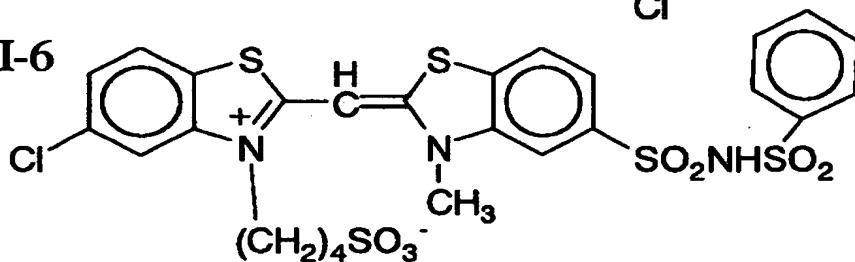
III-4



III-5

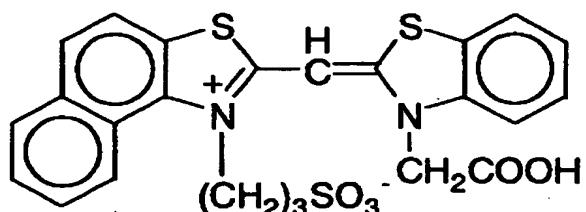
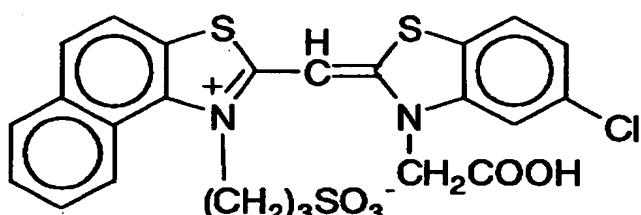
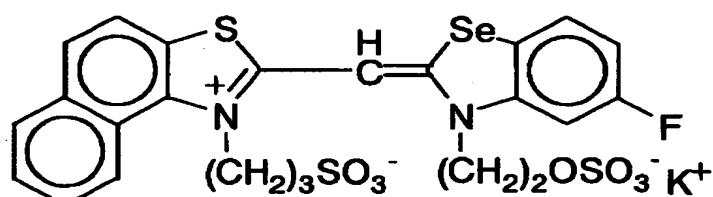
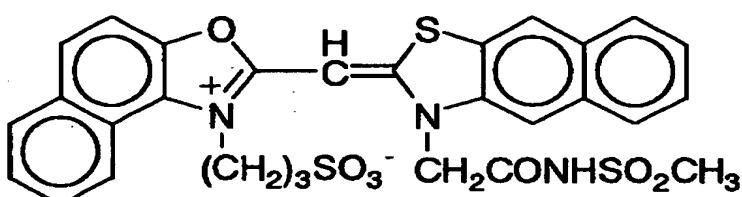
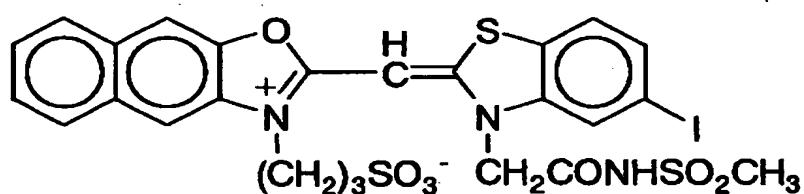
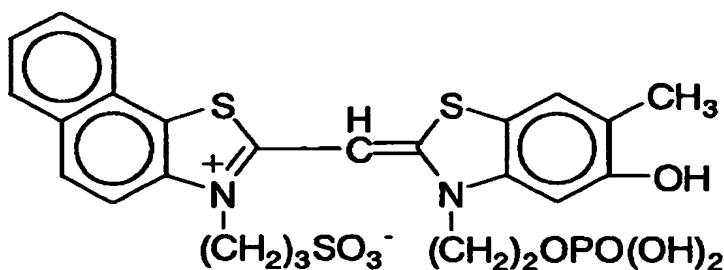


III-6



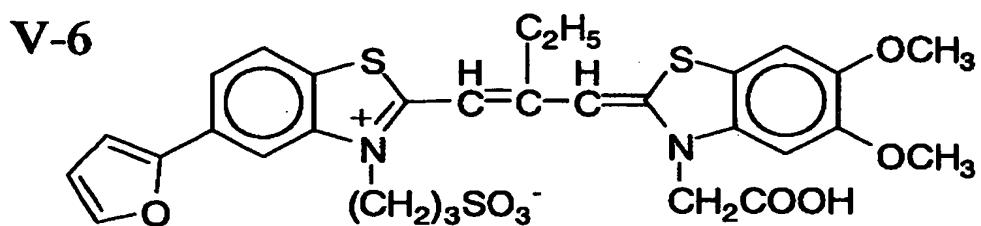
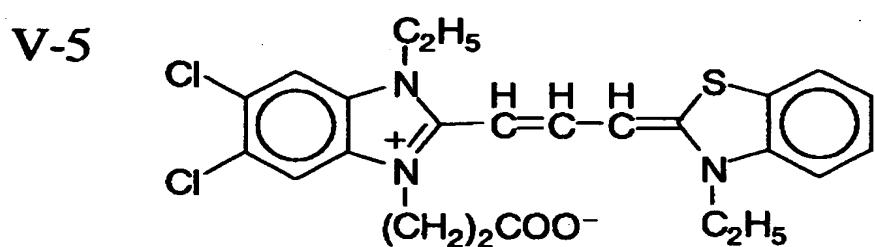
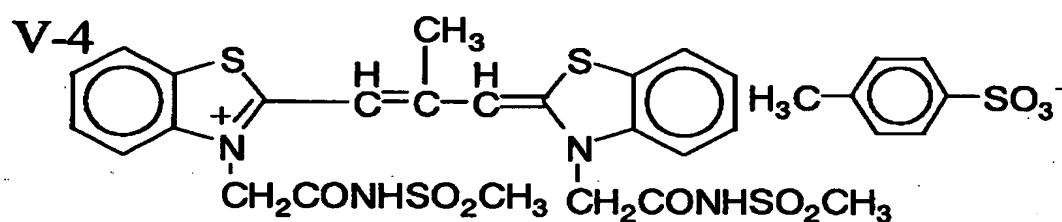
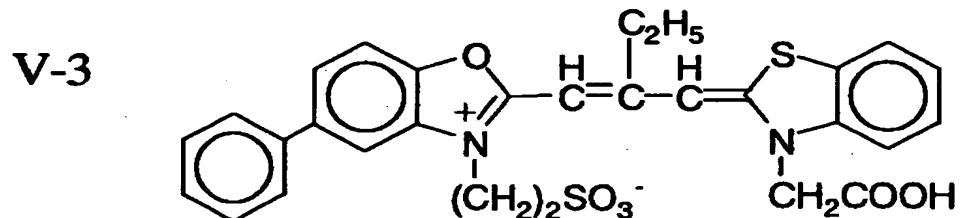
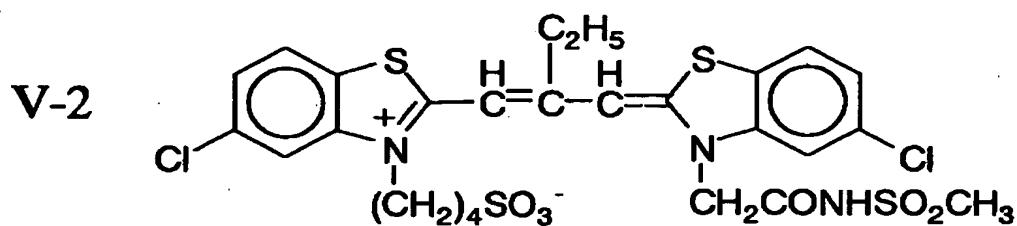
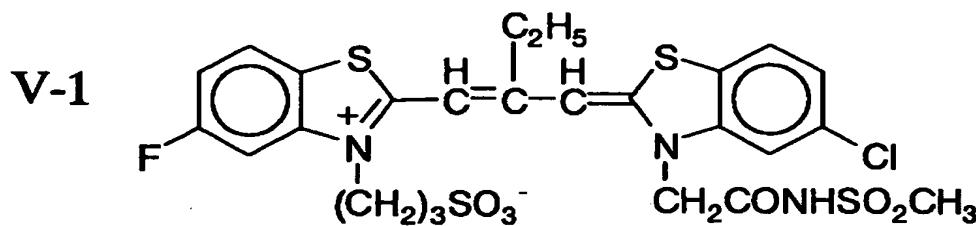
【0095】

【化19】

IV-1**IV-2****IV-3****IV-4****IV-5****IV-6**

【0096】

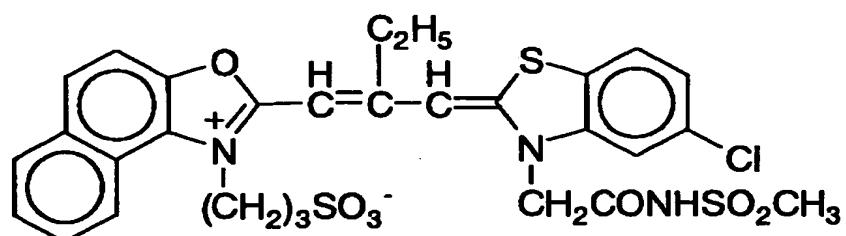
【化20】



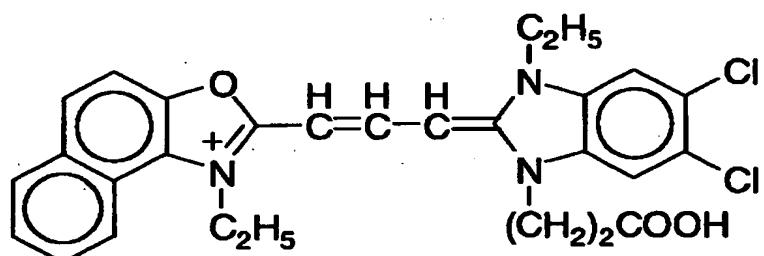
【0097】

【化21】

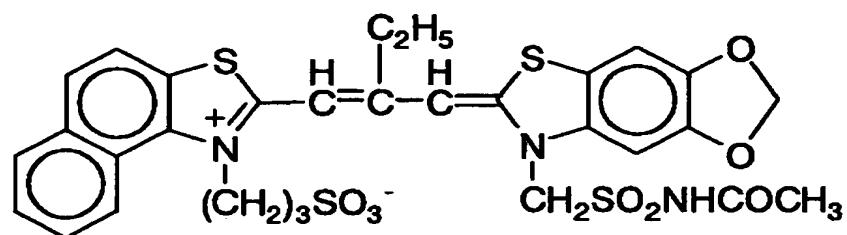
VI-1



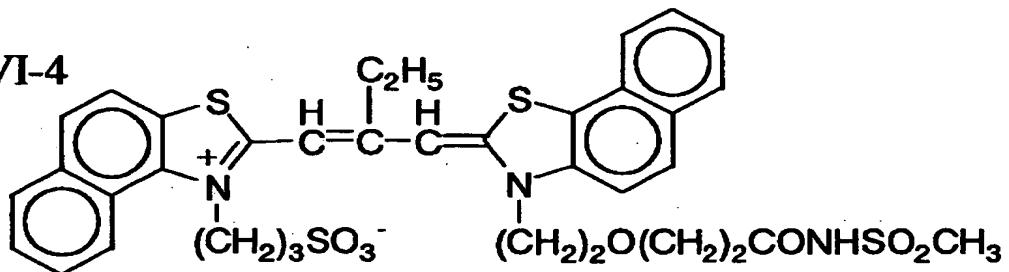
VI-2



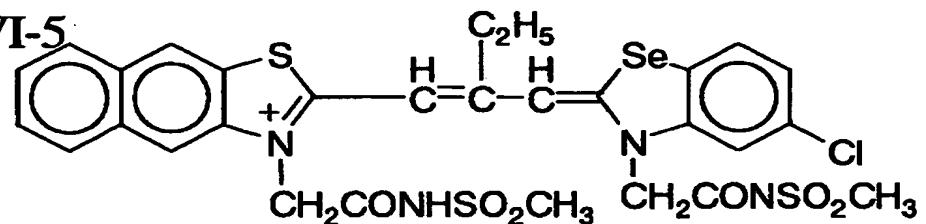
VI-3



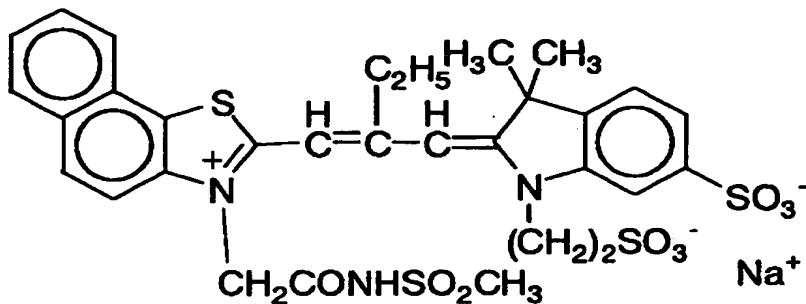
VI-4



VI-5



VI-6



【0098】

本発明の一般式（I）（下位概念の色素も含む）で表される化合物は、F.M.Hamer 著「Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds」、John Wiley & Sons 社—ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、D.M.Sturmer 著「Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry」、第18章、第14節、第482～515頁、John Wiley & Sons 社—ニューヨーク、ロンドン、1977年刊、「Rodd's Chemistry of Carbon Compounds」2nd Ed. vol.IV, part B, 1977刊、第15章、第369～422頁、Elsevier Science Publishing Company Inc.社刊、ニューヨーク、などに記載の方法に基づいて合成することができる。

【0099】

本発明の増感色素は、少なくとも2種を同一乳剤中で用いる以外は他の分光増感色素と併用してもよい。

【0100】

次に本発明のハロゲン化銀写真乳剤およびハロゲン化銀写真感光材料について詳しく説明する。

本発明の増感色素（また、その他の増感色素についても同様）を本発明のハロゲン化銀乳剤中に添加する時期は、これまで有用である事が認められている乳剤調製のいかなる工程中であってもよい。例えば、米国特許2,735,766号、同3,628,960号、同4,183,756号、同4,225,666号、特開昭58-184142号、同60-196749号等に開示されているように、ハロゲン化銀の粒子形成工程および／または脱塩前の時期、脱塩工程中および／または脱塩後から化学熟成の開始前までの時期、特開昭58-113920号等に開示されているように、化学熟成の直前または工程中の時期、化学熟成後塗布までの時期の乳剤が塗布される前ならいかなる時期、工程において添加されてもよい。また、米国特許4,225,666号、特開昭58-7629号等に開示されているように、同一化合物を単独で、または異種構造の化合物と組み合わせて、例えば、粒子形成工程中と化学熟成工程中または化学熟成完了後とに分けたり、化学熟成の前または工程中と完了後とに分けるなどして分割して添加

してもよく、分割して添加する化合物および化合物の組み合わせの種類をも変えて添加されてもよい。

【0101】

本発明の増感色素の添加量としては、ハロゲン化銀粒子の形状、サイズにより異なるが、ハロゲン化銀1モル当たり、 $1 \times 10^{-6} \sim 8 \times 10^{-3}$ モルで用いることができる。例えば、ハロゲン化銀粒子サイズが $0.2 \sim 1.3 \mu\text{m}$ の場合には、ハロゲン化銀1モル当たり、 $2 \times 10^{-6} \sim 3.5 \times 10^{-3}$ モルの添加量が好ましく、 $7.5 \times 10^{-6} \sim 1.5 \times 10^{-3}$ モルの添加量がより好ましい。

【0102】

本発明の増感色素は、直接乳剤中へ分散することができる。また、これらはまず適当な溶媒、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、メチルセロソルブ、アセトン、水、ピリジンあるいはこれらの混合溶媒などの中に溶解され、溶液の形で乳剤中へ添加することもできる。この際、塩基や酸、界面活性剤などの添加物を共存させることもできる。また、溶解に超音波を使用することもできる。また、この化合物の添加方法としては米国特許第3,469,987号などに記載のごとき、該化合物を揮発性の有機溶媒に溶解し、該溶液を親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭46-24185号などに記載のごとき、水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤中へ添加する方法、米国特許第3,822,135号に記載のごとき、界面活性剤に化合物を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法、特開昭51-74624号に記載のごとき、レッドシフトさせる化合物を用いて溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法、特開昭50-80826号に記載のごとき、化合物を実質的に水を含まない酸に溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法などが用いられる。その他、乳剤中への添加には米国特許第2,912,343号、同3,342,605号、同2,996,287号、同3,429,835号などに記載の方法も用いられる。

【0103】

本発明の増感色素を溶解する有機溶媒としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-プロパノール、イソプロパノール、n-ブタノール、イソブタノール、t-ブタノール、ベンジルアルコール、フッ素アルコール、メチルセロソ

ルブ、アセトン、ピリジンあるいはこれらの混合溶媒などが挙げられる。

【0104】

水、上記の有機溶媒、またはこれらの混合溶媒に本発明の増感色素を溶解させる際には、塩基を添加することが好ましい。塩基としては有機塩基、無機塩基いずれでもよく、例えばアミン誘導体（例えばトリエチルアミン、トリエタノールアミン）、ピリジン誘導体、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、酢酸ナトリウム、酢酸カリウムが挙げられる。好ましい溶解方法としては、水とメタノールの混合溶媒に色素を添加し、さらに色素と等モルのトリエチルアミンを添加する方法を挙げることができる。

【0105】

本発明における分光増感において有用な強色増感剤は、例えば米国特許3,511,664号、同3,615,613号、同3,615,632号、同3,615,641号、同4,596,767号、同4,945,038号、同4,965,182号、同4,965,182号等に記載のピリミジルアミノ化合物、トリアジニルアミノ化合物、アゾリウム化合物などであり、その使用法についても上記の特許に記載されている方法が好ましい。

【0106】

本発明のハロゲン化銀乳剤においては、ハロゲン化銀粒子としては塩化銀、臭化銀、塩臭化銀、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、塩ヨウ臭化銀等のいずれも用いることができるが、例えばカラー印画紙用途であれば、処理の迅速化、簡易化の目的のために塩臭化銀乳剤が好ましく、塩臭化銀乳剤としては95モル%以上が塩化銀である塩化銀、塩臭化銀、または塩ヨウ臭化銀を好ましく用いることができる。特に現像処理時間を速めるためには実質的にヨウ化銀を含まない塩臭化銀もしくは塩化銀を好ましく用いることができる。またカラー撮影用フィルム（ネガおよびリバーサル）用途であればヨウ臭化銀乳剤が好ましく、ヨウ臭化銀乳剤としては95モル%以上が臭化銀である臭化銀、ヨウ臭化銀、または塩ヨウ臭化銀を好ましく用いることができる。

【0107】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の平均粒子サイ

ズ（粒子の投影面積と等価な円の直径を以て粒子サイズとし、その数平均をとったもの）は0.1~2μmが好ましい。

またそれらの粒子サイズ分布は変動係数（粒子サイズ分布の標準偏差を平均粒子サイズで除したもの）20%以下、好ましくは15%以下、さらに好ましくは10%以下のいわゆる単分散なものが好ましい。このとき広いラチチュードを得る目的で、上記の単分散乳剤を同一層にブレンドして使用することや、重層塗布することも好ましく行われる。

【0108】

写真乳剤に含まれるハロゲン化銀粒子の形状は、立方体、八面体、あるいは十四面体のような規則的な結晶形を有するもの、球状、板状などのような変則的な結晶形を有するもの、あるいはこれらの混合したものからなっていてもよい。本発明においては、これらの中でも上記規則的な結晶形を有する粒子を50%以上、好ましくは70%以上、より好ましくは90%以上含有するのがよい。

【0109】

本発明に用いる乳剤は、P.Glafkides著「Chimie et Phisique Photographique」(Paul Montel 社刊、1967年)、G.F.Duffin著「Photographic Emulsion Chemistry」(Focal Press 社刊、1966年)、V.L.Zelikman et al著「Making and coating Photographic Emulsion」(Focal Press 社刊、1964年)などに記載された方法を用いて調製することができる。すなわち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれの方法でもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる方式としては、片側混合法、同時混合法、およびそれらの組み合せなどのいずれの方法を用いてもよい。粒子を銀イオン過剰の雰囲気の下において形成させる方法（いわゆる逆混合法）を用いることもできる。同時混合法の一つの形式としてハロゲン化銀の生成する液相中のpAgを一定に保つ方法、すなわちいわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いることもできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀乳剤を得ることができる。

【0110】

本発明の乳剤においては、乳剤中のハロゲン化銀粒子の全投影面積の50%以

上、好ましくは70%以上、特に好ましくは80%以上がアスペクト比2以上(好ましくは、100以下)の平板状粒子であり、更に好ましくはアスペクト比は3~50、特に好ましくは5~30である。例えばカラー印画紙用途であれば塩臭化銀の平板状粒子、カラー撮影用フィルム用途であればヨウ臭化銀の平板状粒子が好ましく用いられる。

【0111】

一般に平板状粒子は、2つの平行な面を有する平板状であり、従って「厚み」とは平板粒子を構成する2つの平行な面の間の距離で表される。ハロゲン化銀粒子の直径とは、電子顕微鏡写真における粒子の投影面積に等しい面積の円の直径をいい、その直径／厚みの比をアスペクト比と呼ぶ。

【0112】

カラー印画紙用途で用いられる塩臭化銀の平板状粒子について詳細に説明すると、塩化銀含有量が80モル%以上が好ましく、95%以上の高塩化銀粒子であることがより好ましい。

また塩臭化銀粒子はコア部とコア部よりも多くのヨウ化物を含有するシェル部(最外層)とからなることが好ましい。コア部は90%以上が塩化銀であることが好ましい。コア部はハロゲン組成の異なる二つ以上の部分からなっていてよい。シェル部は全粒子体積の50%以下であることが好ましく、20%以下であることが特に好ましい。シェル部のヨウ化銀含有量は0.5~13モル%であることが好ましく、1~6モル%であることが特に好ましい。ヨウ化銀の全粒子中の含有量は0.1~5モル%が好ましく、0.1~2モル%以下が特に好ましい。コア部のヨウ化銀含有量は1モル%以下であることが好ましく、特に0%であることが好ましい。

臭化銀含有率はコア部とシェル部で異なっていてよい。臭化銀含有率は全銀量に対して0~20モル%が好ましく、0.1~5モル%が特に好ましい。

高塩化銀平板状粒子の直径は好ましくは0.2~1.0μmである。また、厚みは0.2μm以下、好ましくは0.15μm以下、特に好ましくは0.1μm以下である。また、アスペクト比は好ましくは3~20、より好ましくは5~15である。高塩化銀平板状粒子の粒子サイズの分布は、多分散でも単分散でも

よいが、単分散であることがより好ましい。粒子サイズの分散係数は5～25%、特に5～20%であることが好ましい。

粒子厚みの分散係数も5～25%、特に5～15%であることが好ましい。

【0113】

カラー印画紙用途に用いられる高塩化銀平板状粒子において、{111}面を外表面として形成するには晶相制御剤を用いる。平板状粒子の形成はふたつの平行な双晶面を発生させることにより達成され、双晶面の形成は温度、分散媒（ゼラチン）、ハロゲン濃度等により左右されるのでこれらの適当な条件を設定しなければならない。晶相制御剤を核形成時に存在させる場合にはゼラチン濃度は0.1～10%が好ましい。塩化物濃度は0.01モル／リットル以上、好ましくは0.03モル／リットル以上である。

具体的に使用される晶相制御剤、ならびにこれを用いる{111}高塩化銀平板状粒子の形成方法については、特開2000-29156号明細書に記載のものを使用できる。

【0114】

平板状粒子は{100}面を主平面とした平板状粒子でもよい。該主平面の形状は、直角平行四辺形形状または、該直角平行四辺形のある一つの角が欠落した3～5角形形状（欠落した形状とは、その角を頂点とし、その角をなす辺によって形成される直角三角形部分）、または該欠落部分が2つ以上4つ以下存在する4～8角形形状等がある。

{100}主平面を有する平板状ハロゲン化銀乳剤粒子の形成法は、例えば特開平6-301129号、同6-347929号、同9-34045号、同9-96881号、同8-122954号、同9-189977号に開示されている。

【0115】

カラー撮影用フィルム用途で用いられるヨウ臭化銀の平板状粒子においては、ハロゲン組成としては30モル%以下のヨウ化銀を含む、ヨウ臭化銀、ヨウ塩化銀、もしくはヨウ塩臭化銀が好ましい。特に好ましいのは2～10モル%のヨウ化銀を含むヨウ臭化銀もしくはヨウ塩臭化銀である。塩化銀を含んでもよいが、

好ましくは塩化銀含率は8モル%以下、より好ましくは3モル%以下、もしくは0モル%である。

ヨウ臭化銀平板状粒子の直径は0.3~5.0μmであることが好ましい。平板状粒子の厚みは0.05~0.5μmであることが好ましい。平板状粒子のアスペクト比は好ましくは3~50、より好ましくは4~30、さらに好ましくは5~25である。

【0116】

本発明に用いられるハロゲン化銀乳剤は、通常化学増感される。化学増感法としてはいわゆる金化合物による金増感法（例えば米国特許第2,448,060号、同3,320,069号）、イリジウム、白金、ロジウム、パラジウム等の金属による増感法（例えば米国特許第2,448,060号、同2,566,245号、同2,566,263号）、含硫黄化合物を用いる硫黄増感法（例えば米国特許第2,222,264号）、セレン化合物を用いるセレン増感、テルル化合物を用いるテルル増感、あるいはスズ塩類、二酸化チオ尿素、ポリアミン等による還元増感法（例えば米国特許第2,487,850号、同2,518,698号、同2,521,925号）がある。これらの増感法は単独もしくは併用して用いることができる。

【0117】

本発明の乳剤はセレン増感剤で化学増感されていることが好ましい。

セレン増感剤としては、従来公知の特許に開示されているセレン化合物を用いることができる。すなわち通常、不安定型セレン化合物および／または非不安定型セレン化合物を添加して、高温、好ましくは40℃以上で乳剤を一定時間攪拌することにより用いられる。不安定型セレン化合物としては、例えば特公昭44-15748号、特公昭43-13489号、特開平4-25832号、特開平4-109240号に記載の化合物を用いることが好ましい。具体的な不安定セレン増感剤としては、イソセレノシアネート類（例えばアリルイソセレノシアネートのごとき脂肪族イソセレノシアネート類）、セレノ尿素類、セレノケトン類、セレノアミド類、セレノカルボン酸類（例えば、2-セレノプロピオン酸、2-セレノ酪酸）、セレノエステル類、ジアシルセレニド類（例えば、ビス（3-

クロロ-2, 6-ジメトキシベンゾイル) セレニド)、セレノホスフェート類、ホスフィンセレニド類、コロイド状金属セレンがあげられる。

【0118】

不安定型セレン化合物の好ましい類型を上に述べたがこれらは限定的なものではない。当業技術者には写真乳剤の増感剤としての不安定型セレン化合物といえば、セレンが不安定である限りにおいて該化合物の構造はさして重要なものではなく、セレン増感剤分子の有機部分はセレンを担持し、それを不安定な形で乳剤中に存在せしめる以外何らの役割をもたないことが一般に理解されている。本発明においては、かかる広範な概念の不安定セレン化合物が有利に用いられる。

【0119】

本発明で用いられる非不安定型セレン化合物としては特公昭46-4553号、特公昭52-34492号および特公昭52-34491号に記載の化合物が用いられる。非不安定型セレン化合物としては例えば亜セレン酸、セレノシアン化カリウム、セレナゾール類、セレナゾール類の四級塩、ジアリールセレニド、ジアリールジセレニド、ジアルキルセレニド、ジアルキルジセレニド、2-セレナゾリジンジオン、2-セレノオキサゾリジンチオンおよびこれらの誘導体があげられる。

【0120】

これらのセレン化合物のうち、好ましくは特開平11-15115号明細書の、一般式(VII)および(VIII)のものが好ましく用いられる。

これらのセレン増感剤は水またはメタノール、エタノールなどの有機溶媒の単独または混合溶媒に溶解し化学増感時に添加される。好ましくは化学増感開始前に添加される。使用されるセレン増感剤は1種に限られず、上記セレン増感剤の2種以上を併用して用いることができる。不安定セレン化合物と非不安定セレン化合物の併用は好ましい。

セレン増感剤の添加量は、用いるセレン増感剤の活性度、ハロゲン化銀の種類や大きさ、熟成の温度および時間などにより異なるが、好ましくは、乳剤のハロゲン化銀1モル当り 1×10^{-8} モル以上である。より好ましくは $1 \times 10^{-7} \sim 5 \times 10^{-5}$ モルである。セレン増感剤を用いた場合の化学熟成の温度は好ましくは

45℃以上である。より好ましくは50~80℃である。pAgおよびpHは任意である。例えばpHは4から9までの広い範囲で本発明の効果は得られる。

【0121】

本発明に用いるハロゲン化銀乳剤には、感光材料の製造工程、保存中あるいは写真処理中のかぶりを防止する、あるいは写真性能を安定化させる目的で種々の化合物あるいはそれらの前駆体を添加することができる。これらの化合物の具体例は前出の特開昭62-215272号公報明細書の第39頁~第72頁に記載のものが好ましく用いられる。さらにEP0447647号に記載された5-アリールアミノ-1,2,3,4-チアトリアゾール化合物（該アリール残基には少なくとも一つの電子求引性基を持つ）も好ましく用いられる。

【0122】

本発明により調製されたハロゲン化銀乳剤はカラー写真感光材料および黑白写真感光材料のいずれにも用いることができる。カラー写真感光材料としては特にカラー印画紙、カラー撮影用フィルム、カラーリバーサルフィルム、黑白写真感光材料としてはX-レイ用フィルム、一般撮影用フィルム、印刷感材用フィルム等を挙げることができる。

【0123】

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いることのできる種々の技術や無機・有機の素材については一般にはリサーチ・ディスクロージャーNo. 308119(1989年)、同37038(1995年)に記載されたものを用いることができる。

これに加えて、より具体的には、例えば、本発明のハロゲン化銀写真乳剤が適用できるカラー写真感光材料に用いることができる技術および無機・有機素材については、欧州特許第436938A2号の下記の箇所および下記に引用の特許に記載されている。

【0124】

項目	該当箇所
1) 層構成	第146頁34行目~第147頁25行目
2) ハロゲン化銀乳剤	第147頁26行目~第148頁12行目

- 3) イエローカプラー 第137頁35行目～第146頁33行目, 第149頁21行目～23行目
- 4) マゼンタカプラー 第149頁24行目～28行目; 欧州特許第421453A1号の第3頁5行目～第25頁55行目
- 5) シアンカプラー 第149頁29行目～33行目; 欧州特許第432804A2号の第3頁28行目～第40頁2行目
- 6) ポリマーカプラー 第149頁34行目～38行目; 欧州特許第435334A2号の第113頁39行目～第123頁37行目
- 7) カラードカプラー 第53頁42行目～第137頁34行目, 第149頁39行目～45行目
- 8) その他の機能性
カプラー 第7頁1行目～第53頁41行目; 第149頁46行目～第150頁3行目; 欧州特許第435334A2号の第3頁1行目～第29頁50行目
- 9) 防腐剤 第150頁25行目～28行目
- 10) ホルマリン
スカベンジャー 第149頁15行目～17行目
- 11) その他の添加剤 第153頁38行目～47行目; 欧州特許第421453A1号の第75頁21行目～第84頁56行目
- 12) 分散方法 第150頁4行目～24行目
- 13) 支持体 第150頁32行目～34行目
- 14) 膜厚・膜物性 第150頁35行目～49行目
- 15) 発色現像工程 第150頁50行目～第151頁47行目
- 16) 脱銀工程 第151頁48行目～第152頁53行目
- 17) 自動現像機 第152頁54行目～第153頁2行目
- 18) 水洗・安定工程 第153頁3行目～37行目

【0125】

【実施例】

以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、これに限定されるものではない。

【0126】

実施例1

({111} 高塩化銀平板状粒子の調製)

水1.2リットル中に塩化ナトリウム2.0gおよび不活性ゼラチン2.4gを添加し33℃に保った容器中へ攪拌しながら硝酸銀水溶液60cc(硝酸銀9g)と塩化ナトリウム水溶液60cc(塩化ナトリウム3.2g)をダブルジエット法により1分間で添加した。添加終了1分後に晶相制御剤-1を1ミリモル添加した。さらに1分後に塩化ナトリウム3.0gを添加した。次の25分間で反応容器の温度を60℃に昇温した。60℃で16分間熟成した後、10%フタル化ゼラチン水溶液290gと晶相制御剤-1を0.8ミリモルを加えた。この後、硝酸銀水溶液754cc(硝酸銀113g)と塩化ナトリウム水溶液768cc(塩化ナトリウム41.3g)を28分間かけて加速された流量で添加した。この間、21分から28分にかけてヨウ化カリウム(添加量は最表層ヨード含有率が0.5%となる量)、黄血塩11ミリグラムおよび6塩化イリジウム 1.5×10^{-8} モルを含む0.25Mの塩化ナトリウム水溶液30ccを加えた。

添加終了後、1%チオシアノ酸カリウムを5.6ccおよび表1に記載の増感色素を加えた。この後、75℃に昇温して10分間攪拌を続けた。

温度を40℃に下げるから、沈降剤-1を用いて通常のフロキュレーション法にて脱塩行程を行なった。

脱塩後、ゼラチン67gとフェノール(5%)を80ccおよび蒸留水を150ccを添加した。水酸化ナトリウムと硝酸銀溶液でpH6.2、pAg7.5に調整した。こうして全投影面積の96%が平均球相当直径0.65μmで、平均円相当直径が1.19μmで、平均厚み0.13μmで、平均アスペクト比が9.1の平板粒子を含む乳剤101~112を得た。

(化学増感)

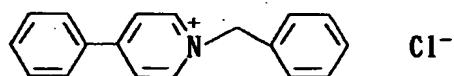
乳剤101~112を、60℃において、チオスルホン酸ナトリウム、1-(5-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾール、セレン化合物-1、チ

オ硫酸ナトリウムおよび塩化金酸を用いて最適に化学増感した。

【0127】

【化22】

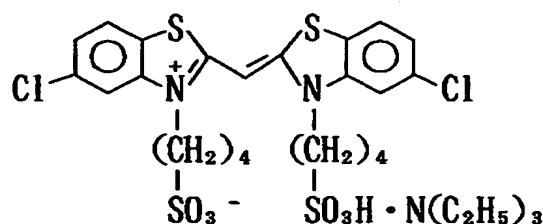
晶相制御剤-1



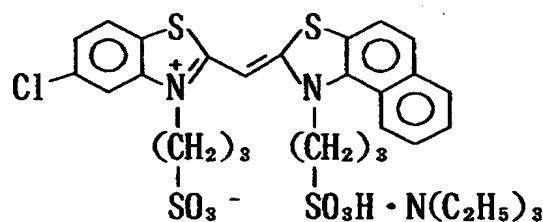
【0128】

【化23】

Sen-1



Sen-2



【0129】

【化24】

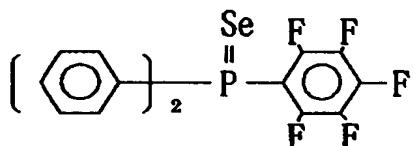
沈降剤-1



【0130】

【化25】

セレン化合物-1



【0131】

(塗布試料の調製)

紙の両面をポリエチレン樹脂で被覆してなる支持体の表面に、コロナ放電処理を施した後、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムを含むゼラチン下塗り層を設け、さらに第一層～第七層の写真構成を順次塗設して、以下に示す層構成のハロゲン化銀カラー写真感光材料の試料101～112を作成した。各写真構成層の塗布液は、以下のようにして調製した。

【0132】

塗布液調製

カプラー、色像安定剤、紫外線吸収剤を溶媒および酢酸エチルに溶解し、この液を界面活性剤を含む10重量%ゼラチン水溶液中に高速攪拌乳化機（ディゾルバー）で乳化分散し、水を加えて乳化分散物を調製した。

前記乳化分散物と高塩化銀乳剤とを混合溶解し、後記組成となるように塗布液を調製した。

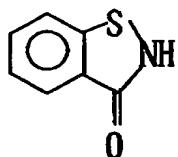
【0133】

各層のゼラチン硬化剤として、1-オキシ-3,5-ジクロロ-s-トリアジンナトリウム塩を用いた。また、各層にAb-1、Ab-2およびAb-3をそれぞれ全量が15.0mg/m²、60.0mg/m²および5.0mg/m²となるよう添加した。

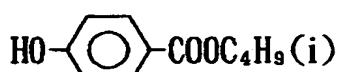
【0134】

【化26】

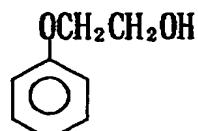
(Ab-1) 防腐剤



(Ab-2) 防腐剤



(Ab-3) 防腐剤



【0135】

各感光性乳剤層に用いた高塩化銀乳剤は以下の通りである。

(青感光性乳剤層)

前述の塩化銀平板乳剤を用いた。

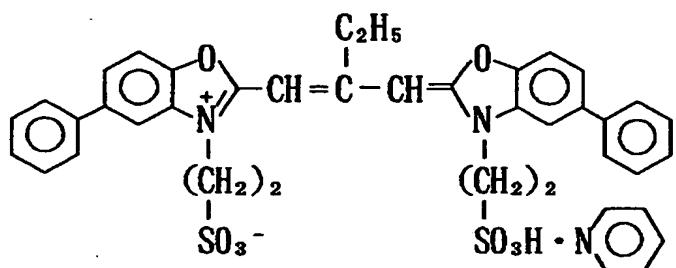
(緑感光性乳剤層)

塩臭化銀乳剤（立方体、平均粒子サイズ0.45 μmの大サイズ乳剤と0.35 μmの小サイズ乳剤との1：3混合物（銀モル比）。粒子サイズの変動係数は10%および8%。各サイズの乳剤とも臭化銀0.4モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた）に増感色素9を、ハロゲン化銀1モルあたり、大サイズ乳剤に対してはそれぞれ 3.0×10^{-4} モル、小サイズ乳剤に対してはそれぞれ 3.6×10^{-4} モル添加した。また、増感色素10を、ハロゲン化銀1モルあたり、大サイズ乳剤に対してはそれぞれ 4.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対してはそれぞれ 2.8×10^{-4} モル添加した。

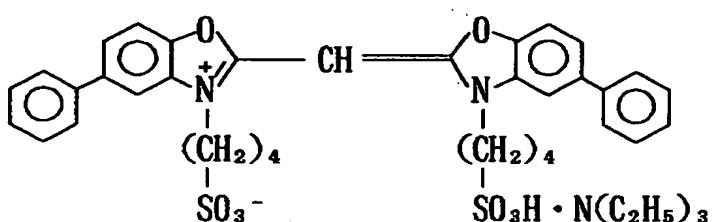
【0136】

【化27】

(増感色素9)



(増感色素10)



【0137】

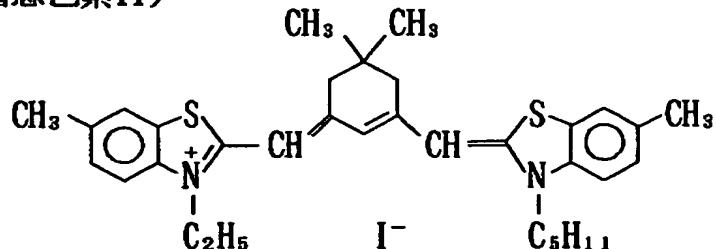
(赤感光性乳剤層)

塩臭化銀乳剤（立方体、平均粒子サイズ0.50 μmの大サイズ乳剤Aと0.41 μmの小サイズ乳剤Bとの1:4混合物（銀モル比）。粒子サイズの変動係数は0.09と0.11。各サイズの乳剤とも臭化銀0.8モル%を塩化銀を基体とする粒子表面の一部に局在含有させた）。増感色素11および12を、ハロゲン化銀1モルあたり、大サイズ乳剤に対してはそれぞれ 6.0×10^{-5} モル、小サイズ乳剤に対してはそれぞれ 9.0×10^{-5} モル添加した。

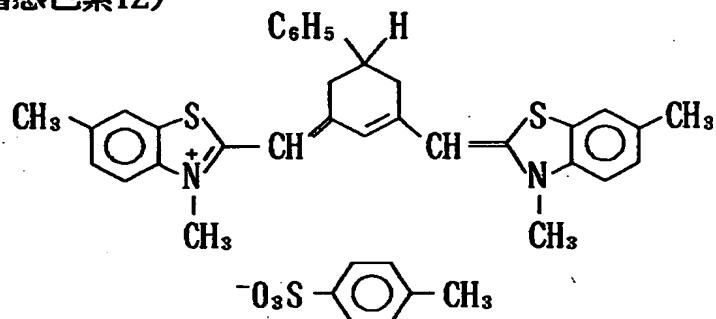
【0138】

【化28】

(増感色素11)



(増感色素12)



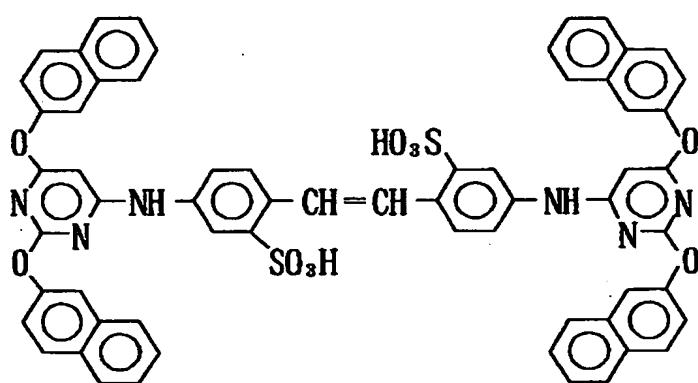
【0139】

さらに、以下の化合物Iをハロゲン化銀1モルあたり 2.6×10^{-3} モル添加した。

【0140】

【化29】

(化合物I)



【0141】

また、青感性、緑感性および赤感性乳剤層に対し、1-(3-メチルウレイドフェニル)-5-メルカプトテトラゾールを、それぞれハロゲン化銀1モルあたり、 3×10^{-4} モル、 1.0×10^{-3} モルおよび 5.9×10^{-4} モル添加した。さらに、第二層、第四層、第六層および第七層にも、それぞれ 0.2 mg/m^2 、 0.2 mg/m^2 、 0.6 mg/m^2 および 0.1 mg/m^2 となるように添加した。

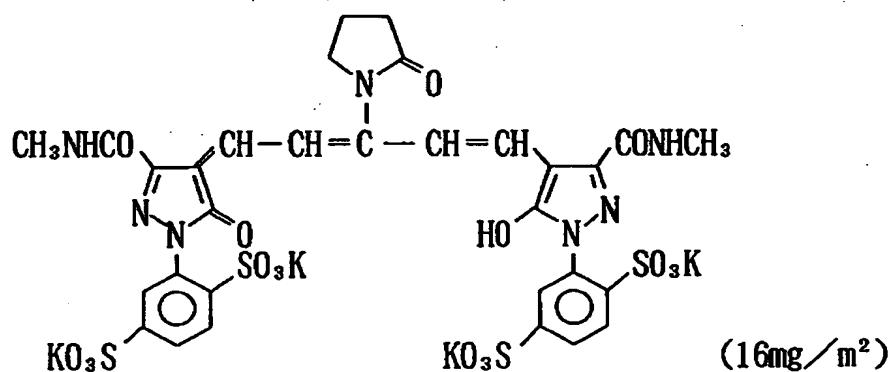
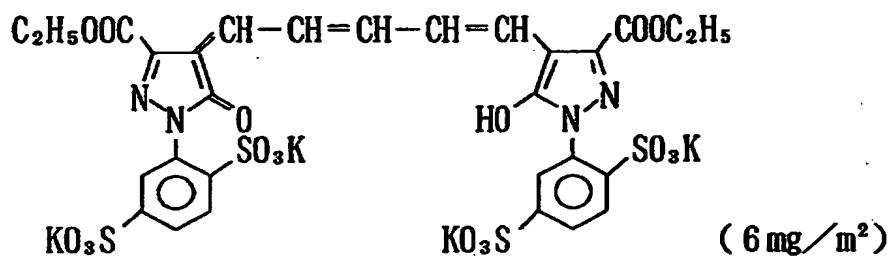
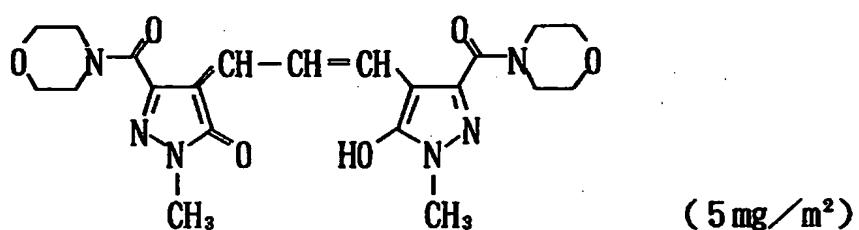
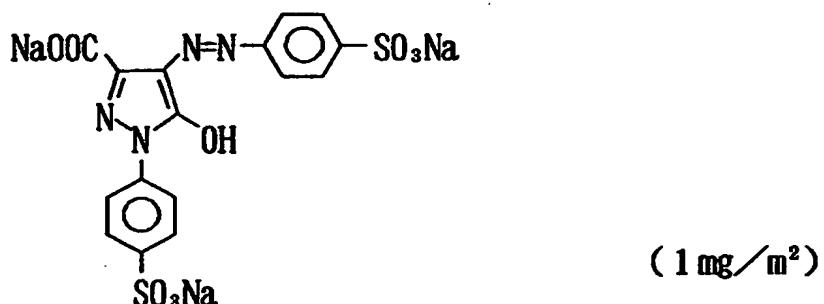
また、赤感性乳剤層にメタクリル酸とアクリル酸ブチルの共重合体（重量比1:1、平均分子量200000~400000）を 0.05 g/m^2 添加した。

また、第二層、第四層および第六層にカテコール-3,5-ジスルホン酸二ナトリウムをそれぞれ 6 mg/m^2 、 6 mg/m^2 および 18 mg/m^2 となるように添加した。

また、イラジエーション防止のために、乳剤層に以下の染料（カッコ内は塗布量を表す）を添加した。

【0142】

【化30】



【0143】

(層構成)

以下に層構成を示す。数字は塗布量 (g/m²) を表す。ハロゲン化銀乳剤は銀換算塗布量を表す。

支持体；ポリエチレン樹脂ラミネート紙

[第一層側のポリエチレン樹脂に白色顔料 (TiO_2 ; 含有率 1.6 重量%、 ZnO ; 含有量 4 重量%) と蛍光増白剤 (4,4'-ビス (5-メチルベンゾオキサゾリル) スチルベンを 13 mg/m^2) 、青味染料 (群青) を 9.6 mg/m^2 含む]

【0144】

第一層（青感性乳剤層）

乳剤	0. 24
ゼラチン	1. 25
イエローカラー (E x Y)	0. 57
色像安定剤 (C p d - 1)	0. 07
色像安定剤 (C p d - 2)	0. 04
色像安定剤 (C p d - 3)	0. 07
色像安定剤 (C p d - 4)	0. 02
溶媒 (S o l v - 1)	0. 21

【0145】

第二層（混色防止層）

ゼラチン	0. 60
混色防止剤 (M i d - 1)	0. 10
混色防止剤 (M i d - 2)	0. 18
混色防止剤 (M i d - 3)	0. 02
紫外線吸収剤 (U V - C)	0. 05
溶媒 (S o l v - 5)	0. 11

【0146】

第三層（緑感性乳剤層）

乳剤	0. 14
ゼラチン	0. 73
マゼンタカラー (E x M)	0. 15
紫外線吸収剤 (U V - A)	0. 05
色像安定剤 (C p d - 2)	0. 02
混色防止剤 (C p d - 3)	0. 008

色像安定剤 (C p d - 4)	0. 08
色像安定剤 (C p d - 5)	0. 02
色像安定剤 (C p d - 6)	0. 009
色像安定剤 (C p d - 7)	0. 0001
溶媒 (S o l v - 3)	0. 06
溶媒 (S o l v - 4)	0. 11
溶媒 (S o l v - 5)	0. 06

【0147】

第四層（混色防止層）

ゼラチン	0. 48
混色防止剤 (M i d - 4)	0. 07
混色防止剤 (M i d - 2)	0. 006
混色防止剤 (M i d - 3)	0. 006
紫外線吸収剤 (U V - C)	0. 04
溶媒 (S o l v - 5)	0. 09

【0148】

第五層（赤感性乳剤層）

乳剤	0. 12
ゼラチン	0. 59
シアノカプラー (E x C - 1)	0. 13
シアノカプラー (E x C - 2)	0. 03
混色防止剤 (M i d - 3)	0. 01
色像安定剤 (C p d - 5)	0. 04
色像安定剤 (C p d - 8)	0. 19
色像安定剤 (C p d - 9)	0. 04
溶媒 (S o l v - 5)	0. 09

【0149】

第六層（紫外線吸収層）

ゼラチン	0. 32
------	-------

紫外線吸収剤 (UV-C) 0.42

溶媒 (Solv-7) 0.08

【0150】

第七層（保護層）

ゼラチン 0.70

ポリビニルアルコールのアクリル変成重合体（変成度17%） 0.04

流動パラフィン 0.01

界面活性剤 (Cpd-13) 0.01

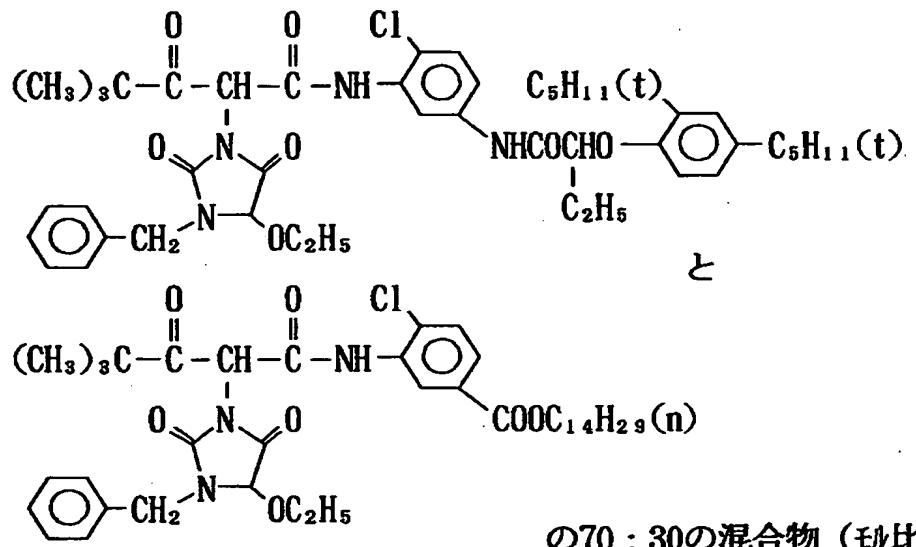
ポリジメチルシロキサン 0.01

二酸化ケイ素 0.003

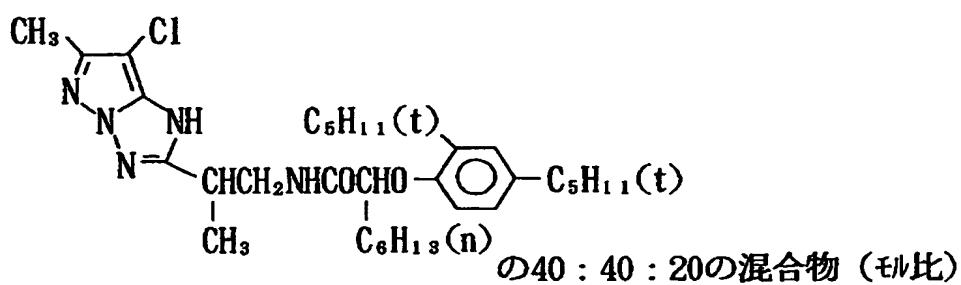
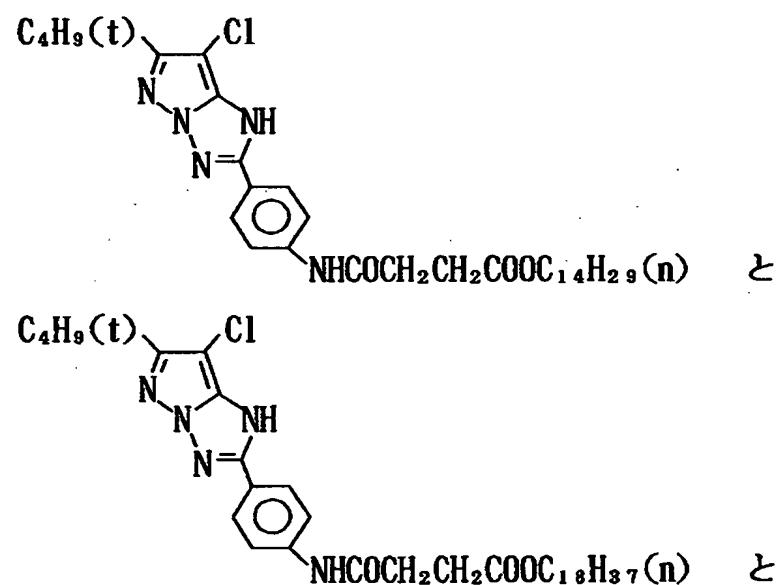
【0151】

【化31】

(ExY) イエローカプラー



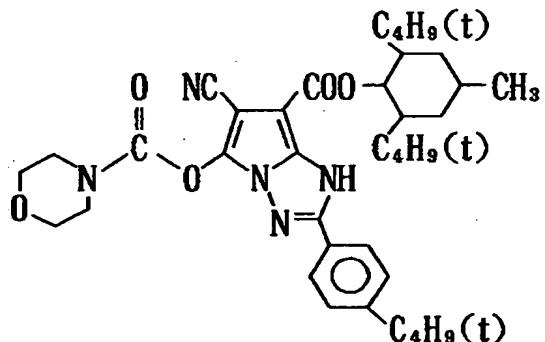
(ExM) マゼンタカプラー



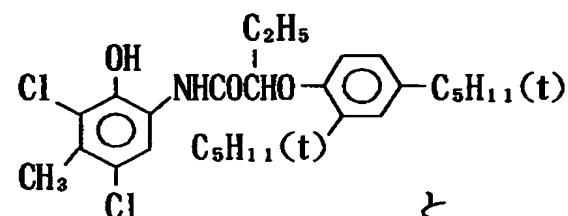
【0152】

【化32】

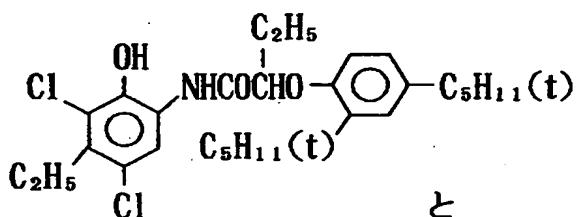
(Ex C-1) シアンカブラー



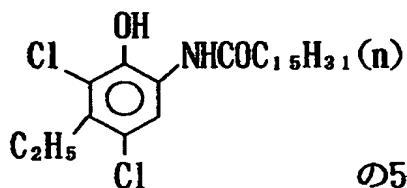
(Ex C-2) シアンカブラー



と



と



の50:25:25の混合物(モル比)

【0153】

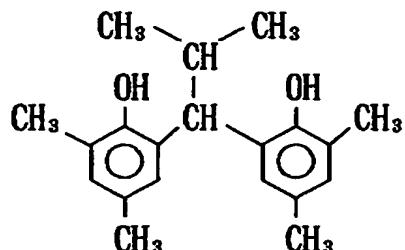
【化33】

(Cpd-1) 色像安定剂

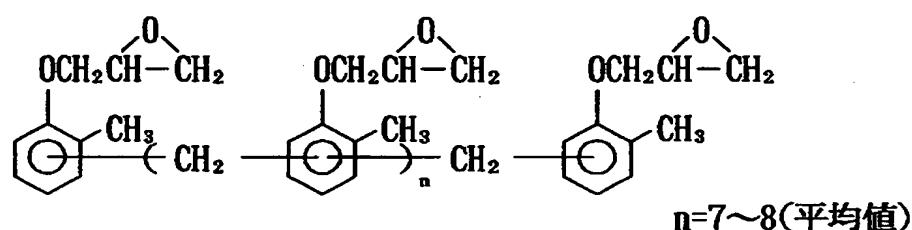


数平均分子量 60,000

(Cpd-2) 色像安定剂

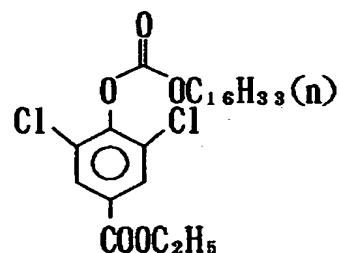
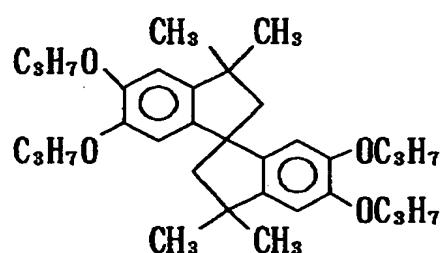


(Cpd-3) 色像安定剂

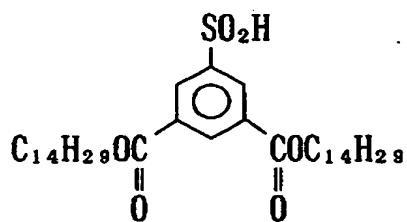


(Cpd-4) 色像安定剂

(Cpd-5) 色像安定剂



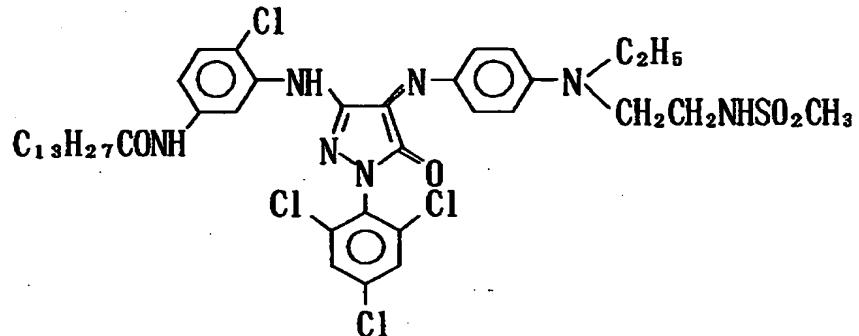
(Cpd-6) 色像安定剂



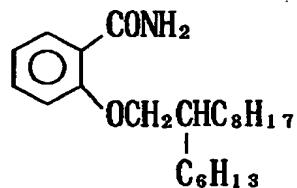
【0154】

【化34】

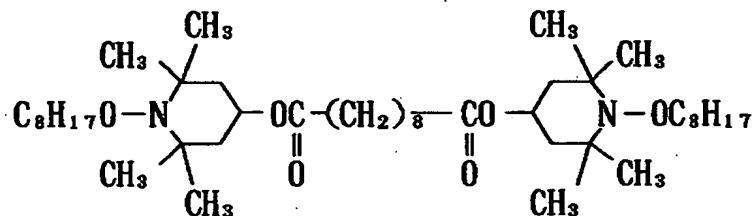
(Cpd-7) 色像安定剂



(Cpd-8) 色像安定剂



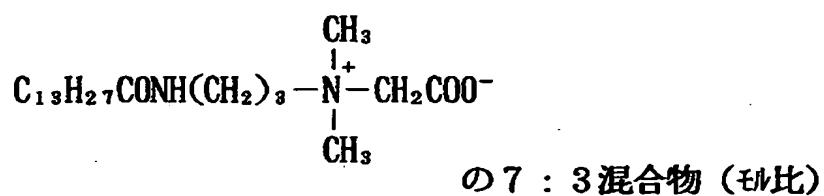
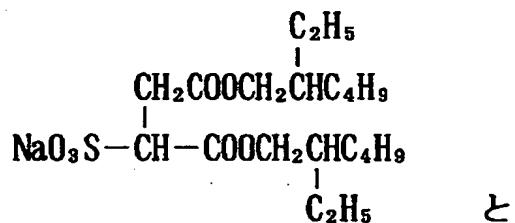
(Cpd-9) 色像安定剂



【0155】

【化35】

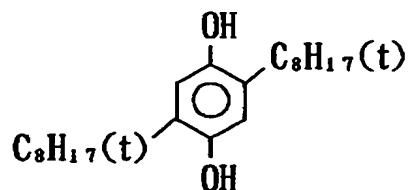
(Cpd-13)界面活性剤



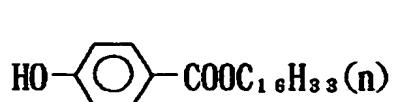
【0156】

【化36】

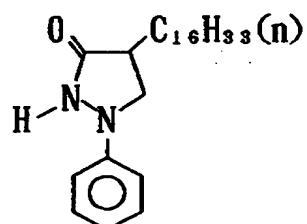
(Mid-1) 混色防止剂



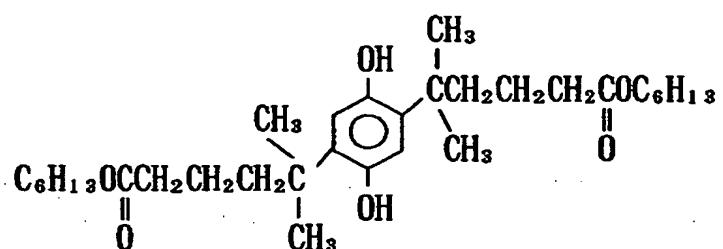
(Mid-2) 混色防止剂



(Mid-3) 混色防止剂



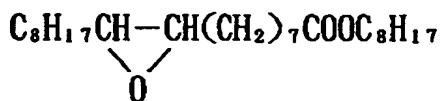
(Mid-4) 混色防止剂



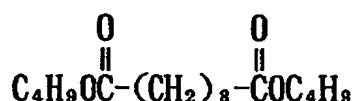
【0157】

【化37】

(Solv-1)



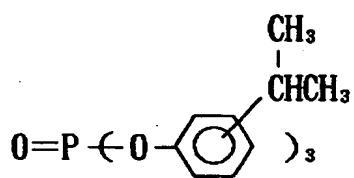
(Solv-3)



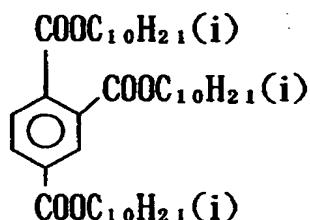
(Solv-4)



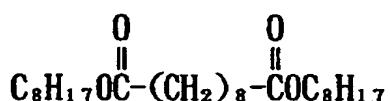
(Solv-5)



(Solv-7)



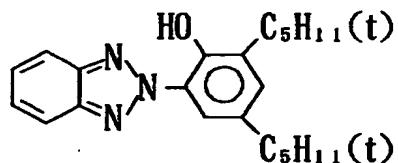
(Solv-8)



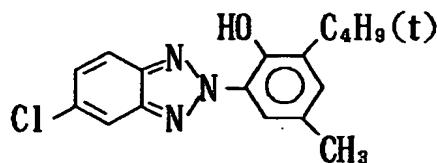
【0158】

【化38】

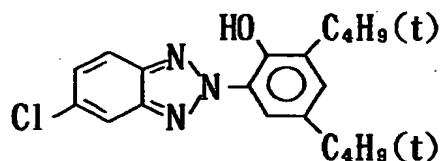
(UV-1) 紫外線吸収剤



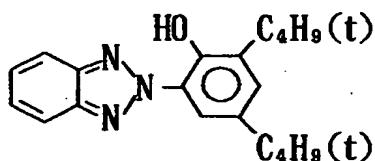
(UV-2) 紫外線吸収剤



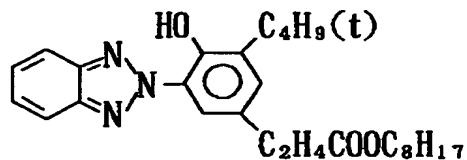
(UV-3) 紫外線吸収剤



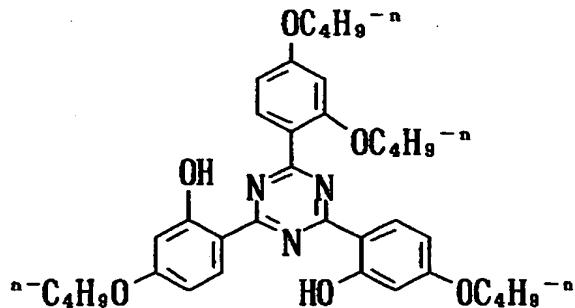
(UV-4) 紫外線吸収剤



(UV-6) 紫外線吸収剤



(UV-7) 紫外線吸収剤



(UV-A) : UV-1/UV-2/UV-3/UV-4=4/2/2/3 の混合物 (重量比)

(UV-C) : UV-2/UV-3/UV-6/UV-7=1/1/1/2 の混合物 (重量比)

【0159】

以上のようにして、塗布試料101から112を調製した。

(露光)

下記露光装置を用い、B、G、R、3色のレーザー光で3色分解の階調を露光を与えた。その際、各試料に対して、最適な改良が得られるようにレーザー出力を補正した。

【0160】

(露光装置)

光源は、半導体レーザーGaAlAs(発振波長808.5nm)を励起光源としたYAG 固体レーザー(発振波長946nm)を反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG 結晶により波長変換して取り出した473nm と、半導体レーザーGaAlAs(発振波長808.5nm)を励起光源としたYVO₄固体レーザー(発振波長1064nm)を反転ドメイン構造を有するLiNbO₃のSHG 結晶により波長変換して取り出した532nmと、AlGaInP(発振波長680nm：松下電産製タイプNo.LN9R20)とを用いた。3色それぞれのレーザー光はAOMにて強度変調されポリゴンミラーにより走査方向に対して垂直方向に移動し、カラー印画紙上に、順次走査露光できるようにした。半導体レーザーの温度による光量変動は、ペルチェ素子を利用して温度が一定に保たれることで抑えられている。この走査露光は、600dpiであり、光ビーム径測定装置[1180GP／ビームスキャン社製(米国)]を用いた光ビーム径測定では、B、G、Rとも65μmであった(主走査方向径／副走査方向径の差が1%以内の円形ビームであった)。

【0161】

(現像処理；dry to dry 70秒)

上記の試料に下記処理工程および処理液によって発色現像処理を施した。

処理工程	温度	時間	補充液*	タンク容量
カラー現像	45℃	15秒	35ml	2L
漂白定着	40℃	15秒	38ml	1L
リンス①	40℃	10秒	—	1L
リンス②	40℃	10秒	—	1L
リンス③	40℃	10秒	90ml	1L
乾燥	80℃	10秒	—	—

(リンス③→①へのタンク向流方式とした)

*感光材料1 m²あたりの補充量

【0162】

上記の処理では、 rins ③ の水は逆浸透膜に圧送し、透過水は rins ③ に供給し、逆浸透膜を通過しなかった濃縮水は rins ② に戻して使用した。なお、各 rins 間はクロスオーバー時間を短縮するため、槽間にブレードを設置し、その間に感材を通過させた。また、各工程には特開平8-314088記載の吹き付け装置を用い吹き付け量を1タンクあたり4~6L/分に設定して循環処理液を吹き付けた。

【0163】

各処理液の組成は以下の通りである。

カラー現像液	タンク液	補充液
水	700ml	700ml
トリイソプロピルナフタレン(β)スルホン酸ナトリウム	0.1g	0.1g
エチレンジアミン四酢酸	3.0g	3.0g
1,2-ジヒドロキシベンゼン-4,6-ジスルホン酸二ナトリウム塩	0.5g	0.5g
トリエタノールアミン	12.0g	12.0g
塩化カリウム	15.8g	—
臭化カリウム	0.04g	—
炭酸カリウム	27.0g	27.0g
亜硫酸ナトリウム	0.1g	0.1g
ジナトリウム N,N-ビス(スルホナトエチル)ヒドロキシリルアミン	18.0g	18.0g
N-エチル-N-(β-メタンスルホニアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	8.0g	23.0g
ナトリウム ビス(2,4-ジスルホナトエチル-1,3,5-トリアジン-6-イル)ジアミノスチルベン-2,2'-ジスルホナート	5.0g	6.0g

水を加えて	1000ml	1000ml
pH (25°C)	10.35	12.80

【0164】

漂白定着液は2成分の補充液を下記のように混合して調製した。

漂白定着液 タンク液 補充量(下記量で1m²あたり合計38ml)

第1補充液	260ml	18ml
-------	-------	------

第2補充液	290ml	20ml
-------	-------	------

水を加えて	1000ml
-------	--------

pH (25°C)	5.0
-----------	-----

【0165】

第1および第2補充液の組成は下記の通りである。

(第1補充液)

水	150ml
---	-------

エチレンビスグアニジン硝酸塩	30g
----------------	-----

亜硫酸アンモニウム・1水塩	226g
---------------	------

エチレンジアミン四酢酸	7.5g
-------------	------

トリアジニルアミノスチルベン系蛍光増白剤	1.0g
----------------------	------

(昭和化学製ハッコールFWA-SF)

臭化アンモニウム	30g
----------	-----

チオ硫酸アンモニウム(700g/L)	340ml
--------------------	-------

水を加えて	1000ml
-------	--------

pH (25°C)	5.82
-----------	------

(第2補充液)

水	140ml
---	-------

エチレンジアミン四酢酸	11.0g
-------------	-------

エチレンジアミン四酢酸鉄(III)アンモニウム	384g
-------------------------	------

酢酸(50%)	230ml
---------	-------

水を加えて	1000ml
-------	--------

pH (25°C)	3.35
-----------	------

(リンス液)

イオン交換水 (Ca、Mg各々 3 ppm以下)

【0166】

(比較処理)

比較のために富士写真フィルム社製CP45-X処理 (dry to dry 180秒) を行なった。

カラー現像、漂白定着、リンス①、リンス②の各工程 = 45秒

【0167】

処理の終了した発色試料を富士写真フィルム社製TCD型濃度測定装置を用いて反射濃度を測定した。感度はカブリ濃度よりも1.0高い発色濃度を与えるのに必要な露光量より求めた。青感度は180秒処理した試料T101の感度を100とした相対値であらわした。測定結果を、表1に示す。

【0168】

【表1】

表1 青感度、かぶりの結果

塗布 試料No	増感色素 (添加量) (モル/モルAg)	180秒処理		70秒処理		備考	
		青感度	かぶり	青感度	かぶり		
101	Sen-1 (6.0×10^{-4})	100	0.03	110	0.04	比較例	
102		Sen-2 (6.0×10^{-4})	130	0.05	139	0.07	比較例
103	Sen-1 (3.6×10^{-4})	Sen-2 (2.4×10^{-4})	120	0.04	128	0.06	比較例
104	Sen-1 (5.4×10^{-4})	Sen-2 (3.6×10^{-4})	135	0.05	142	0.08	比較例
105	Sen-1 (5.4×10^{-4})	IV-1 (3.6×10^{-4})	130	0.03	138	0.06	比較例
106	Sen-1 (5.4×10^{-4})	IV-2 (3.6×10^{-4})	136	0.04	145	0.07	比較例
107	III-1 (5.4×10^{-4})	Sen-2 (3.6×10^{-4})	145	0.05	150	0.08	比較例
108	III-1 (5.4×10^{-4})	IV-1 (3.6×10^{-4})	143	0.02	147	0.04	本発明
109	III-1 (5.4×10^{-4})	IV-2 (3.6×10^{-4})	144	0.03	149	0.04	本発明
110	III-2 (5.4×10^{-4})	Sen-2 (3.6×10^{-4})	140	0.04	146	0.07	比較例
111	III-2 (5.4×10^{-4})	IV-1 (3.6×10^{-4})	138	0.02	144	0.03	本発明
112	III-2 (5.4×10^{-4})	IV-2 (3.6×10^{-4})	142	0.03	145	0.04	本発明

【0169】

表1の結果より、本発明にかかる乳剤は高感度でかぶりが低い。特に迅速処理した場合に生じるかぶり濃度の増加がわずかであり、低いかぶり濃度を与えた

【0170】

実施例2

(試料201の作製)

下塗りを施した厚み $127\mu\text{m}$ の三酢酸セルロースフィルム支持体上に、下記の組成の各層より成る多層カラー感光材料を作製し、試料201とした。数字は m^2 当りの添加量を表わす。なお添加した化合物の効果は記載した用途に限らない。

【0171】

第1層：ハレーション防止層

黒色コロイド銀	0.28 g
ゼラチン	2.20 g
紫外線吸収剤U-1	0.27 g
紫外線吸収剤U-3	0.08 g
紫外線吸収剤U-4	0.08 g
高沸点有機溶媒O i l - 1	0.29 g
カプラーカーC-9	0.12 mg

【0172】

第2層：中間層

ゼラチン	0.38 g
化合物C p d - K	5.0 mg
紫外線吸収剤U-2	3.0 mg
高沸点有機溶媒O i l - 3	0.06 g
染料D-4	10.0 mg

【0173】

第3層：中間層

黄色コロイド銀	銀量 0.007 g
ゼラチン	0.40 g

【0174】

第4層：第1赤感性乳剤層

乳剤A	銀量	0.55 g
-----	----	--------

乳剤B	銀量	0.23 g
-----	----	--------

表面をかぶらせた微粒子沃臭化銀乳剤 (平均粒径 $0.11\mu\text{m}$)		
---	--	--

	0.07 g
--	--------

ゼラチン		1.11 g
------	--	--------

カプラーカーC-1		0.04 g
-----------	--	--------

カプラーカーC-2		0.09 g
-----------	--	--------

化合物C p d - A		1.0 mg
--------------	--	--------

化合物c p d - E		0.14 g
--------------	--	--------

化合物C p d - K		2.0 mg
--------------	--	--------

化合物C p d - H		4.4 mg
--------------	--	--------

高沸点有機溶媒O i 1 - 2		0.09 g
------------------	--	--------

【0175】

第5層：第2赤感性乳剤層

乳剤C	銀量	0.14 g
-----	----	--------

乳剤D	銀量	0.28 g
-----	----	--------

ゼラチン		0.65 g
------	--	--------

カプラーカーC-1		0.05 g
-----------	--	--------

カプラーカーC-2		0.11 g
-----------	--	--------

化合物C p d - E		0.10 g
--------------	--	--------

高沸点有機溶媒O i 1 - 2		0.09 g
------------------	--	--------

【0176】

第6層：第3赤感性乳剤層

乳剤E	銀量	0.50 g
-----	----	--------

ゼラチン		1.56 g
------	--	--------

カプラーカーC-3		0.63 g
-----------	--	--------

化合物C p d - E		0.11 g
--------------	--	--------

添加物P-1		0.16 g
--------	--	--------

高沸点有機溶媒O i 1 - 2 0.04 g

【0177】

第7層：中間層

ゼラチン	0.50 g
化合物C p d - D	0.04 g
高沸点有機溶媒O i 1 - 3	0.08 g

【0178】

第8層：中間層

黄色コロイド銀	銀量	0.01 g
ゼラチン		1.56 g
化合物C p d - A		0.12 g
化合物C p d - I		0.04 mg
化合物C p d - J		0.07 g
高沸点有機溶媒O i 1 - 3		0.15 g

【0179】

第9層：第1緑感性乳剤層

乳剤F	銀量	0.42 g
乳剤G	銀量	0.38 g
乳剤H	銀量	0.32 g

表面をかぶらせたコア／シェル型微粒子臭化銀乳剤（平均粒径 $0.11\mu m$ ）

	銀量	0.08 g
ゼラチン		1.53 g
カプラーセ - 7		0.07 g
カプラーセ - 8		0.17 g
化合物C p d - B		0.30 mg
化合物C p d - C		2.00 mg
化合物C p d - K		3.0 mg
ポリマーラテックスP - 2		0.02 g
高沸点有機溶媒O i 1 - 2		0.10 g

【0180】

第10層：第2緑感性乳剤層

乳剤I	銀量	0.16 g
乳剤J	銀量	0.34 g
ゼラチン		0.75 g
カプラーC-4		0.20 g
化合物C p d - B		0.03 g
ポリマーラテックスP-2		0.01 g
高沸点有機溶媒O i l - 2		0.01 g

【0181】

第11層：第3緑感性乳剤層

乳剤K	銀量	0.44 g
ゼラチン		0.91 g
カプラーC-4		0.34 g
化合物C p d - B		0.06 g
ポリマーラテックスP-2		0.01 g
高沸点有機溶媒O i l - 2		0.02 g

【0182】

第12層：イエローフィルター層

黄色コロイド銀	銀量	0.02 g
ゼラチン		0.73 g
染料E-1の微結晶分散物		0.24 g
化合物C p d - G		0.02 g
化合物C p d - J		0.04 g
高沸点有機溶媒O i l - 3		0.08 g
ポリマーM-1		0.23 g

【0183】

第13層：第1青感性乳剤層

乳剤L	銀量	0.35 g
-----	----	--------

ゼラチン	0.55 g
カプラ-C-5	0.20 g
カプラ-C-6	4.00 g
カプラ-C-10	0.02 g
化合物Cpd-E	0.07 g
化合物Cpd-K	0.03mg

【0184】

第14層：第2青感性乳剤層

乳剤M	銀量	0.06 g
乳剤N	銀量	0.10 g
ゼラチン		0.75 g
カプラ-C-5		0.35 g
カプラ-C-6		5.00 g
カプラ-C-10		0.30 g
化合物Cpd-E		0.04 g

【0185】

第15層：第3青感性乳剤層

乳剤O	銀量	0.20 g
乳剤P	銀量	0.02 g
ゼラチン		2.40 g
カプラ-C-6		0.09 g
カプラ-C-10		0.90 g
化合物Cpd-E		0.09 g
化合物Cpd-M		0.05mg
高沸点有機溶媒O.i.1-2		0.40 g
添加物P-2		0.10 g

【0186】

第16層：第1保護層

ゼラチン	1.30 g
------	--------

紫外線吸収剤U-1	0.10 g
紫外線吸収剤U-2	0.03 g
紫外線吸収剤U-5	0.20 g
化合物C p d - F	0.40 g
化合物C p d - J	0.06 g
染料D-1	0.01 g
染料D-2	0.01 g
染料D-3	0.01 g
染料D-5	0.01 g
高沸点有機溶媒O i 1 - 2	0.37 g

【0187】

第17層：第2保護層

微粒子沃臭化銀乳剤（平均粒径0.06 μ m、Ag I 含量 1モル%）

銀量 0.05 g

ゼラチン 1.80 g

化合物C p d - L 0.8m g

ポリメチルメタクリレート（平均粒径1.5 μ m）

5.00 g

メチルメタクリレートとメタクリル酸の6：4の共重合体

（平均粒径1.5 μ m） 0.10 g

シリコーンオイルS O - 1 0.030 g

界面活性剤W-2 0.030 g

【0188】

また、すべての乳剤層には上記組成物の他に添加剤F-1～F-11を添加した。さらに各層には上記組成物の他にゼラチン硬化剤H-1及び塗布用、乳化用界面活性剤W-1、W-3、W-4、W-5、W-6を添加した。更に防腐、防黴剤としてフェノール、1,2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、2-フェノキシエタノール、フェネチルアルコール、p-ヒドロキシ安息香酸ブチルエステルを添加した。

試料201に用いた感光性乳剤は、表2に示した。

【0189】

【表2】

乳剤	球根 当量 (μ)	田相當 倍率 (%)	金粒子 百分比	含有 率 (%)	増感色素		種類	添加量 $(\times 10^{-4})$ mo ₁ /molAg	種類	添加量 $(\times 10^{-4})$ mo ₁ /molAg	種類	増感色素	
					種類	添加量 $(\times 10^{-4})$ mo ₁ /molAg							
A	0.20	16	1.6	4.0	S-1	8.1						S-3	0.3
B	0.25	15	3.0	4.0	S-1	8.9						S-3	0.3
C	0.22	14	2.5	4.0	S-1	8.8	S-2	0.2				S-3	0.2
D	0.35	10	3.6	4.0	S-1	9.8	S-2	0.3				S-3	0.2
E	0.49	16	5.0	2.0	S-1	6.7	S-2	0.5				S-3	0.2
F	0.15	15	1.0	3.5	S-4	15.1	S-5	1.5					
G	0.23	14	1.9	3.5	S-4	10.4	S-5	2.0					
H	0.32	11	2.4	3.5	S-4	7.5	S-5	1.4					
I	0.28	11	4.5	3.3	S-4	7.7	S-5	1.4					
J	0.40	16	4.0	3.3	S-4	7.2	S-5	1.4					
K	0.59	20	5.9	2.8	S-4	6.4	S-5	1.2					
L	0.24	14	3.4	4.6	S-6	6.5	S-7	2.5					
M	0.30	10	3.0	4.6	S-6	6.2	S-7	2.0					
N	0.40	9	4.5	1.6	S-6	5.6	S-7	1.8					
O	0.60	15	5.5	1.0	S-6	4	S-7	1.5					
P	0.80	18	2.5	1.0	S-6	3.4	S-7	1.1					

【0190】

- 注1) 上記乳剤は、いずれも金・硫黄・セレンを用いて化学増感されている。
- 注2) 上記乳剤は、いずれも増感色素を化学増感前に添加している。
- 注3) 上記乳剤には、化合物F-5、F-7、F-8、F-9、F-10、F-11、F-12、F-13、F-14を適宜添加している。
- 注4) 乳剤A、B、I、Jは主平面が(100)、その他は主平面が(111)の3重構造平板粒子である。
- 注5) 乳剤A、B、E、F、I、Pは表面感度よりも内部感度の方が高い乳剤である。
- 注6) 乳剤E、I、Pは化学増感後塩化銀をエピタキシャル成長させた粒子である。
- 注7) 乳剤A、E、Fを除く粒子には1粒子あたり50本以上の転位が透過型電子顕微鏡にて観察される粒子である。

【0191】

(有機固体分散染料の分散物の調製) 染料E-1を以下の方法で分散した。すなわち、水30%含む染料のウェットケーキ1400gに水およびW-4を70g加えて攪拌し、染料濃度30%のスラリーとした。次に、アイメックス(株)製ウルトラビスコミル(UVM-2)に平均粒径0.5mmのジルコニアビーズを1700ml充填し、スラリーを通して周速約10m/sec、吐出量0.51/minで8時間粉碎した。ビーズを濾過して除き、安定化のために90℃で10時間加熱した後、水とゼラチンを加えて染料濃度3%に希釈した。得られた染料微粒子の平均粒径は0.4μmであり、粒径の分布の広さ(粒径標準偏差×100/平均粒径)は18%であった。

【0192】

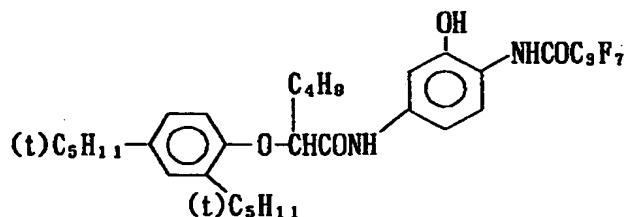
(試料200、202~206の作製) 試料201において用いられる乳剤A~Eの増感色素S-1とS-2を表3のように当モルで置き換えることで試料202~206、また色素を抜くことで色素ブランク試料200を作製した。このように得られた試料片を1/100秒の露光時間、20CMSの露光量でグレーウエッジを通して白色露光した後、下記に示す処理工程により処理し、センシトメトリーを行った。さらに処理後の試料片のステインのシアン濃度から色素ブラン

ク試料200のシアンステインの濃度を差し引き、残色を評価した。ステイン濃度はX-RITE社製濃度測定器、ステータスAで測定した。

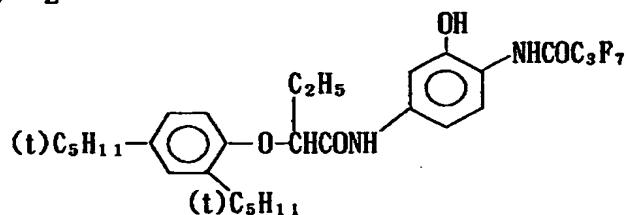
【0193】

【化39】

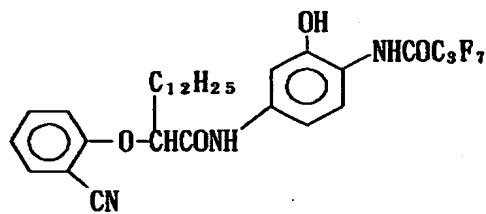
C-1



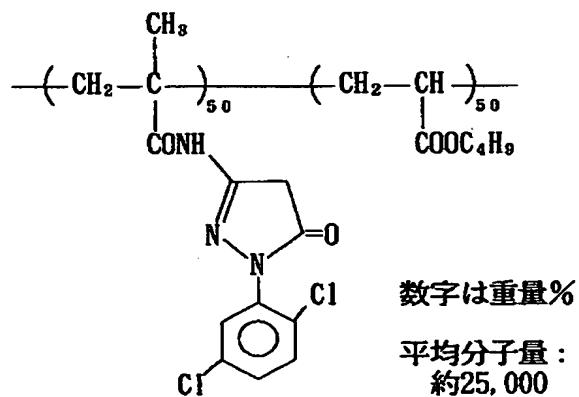
C-2



C-3



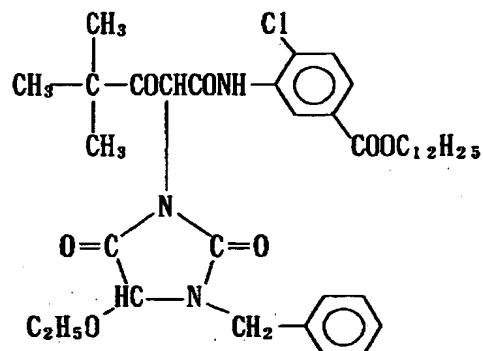
C-4



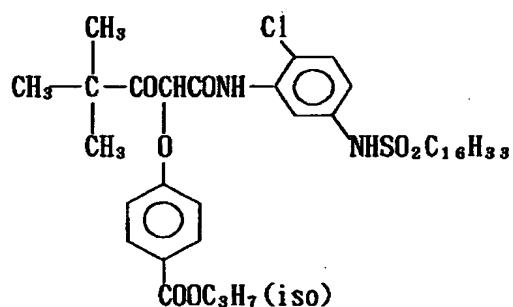
【0194】

【化40】

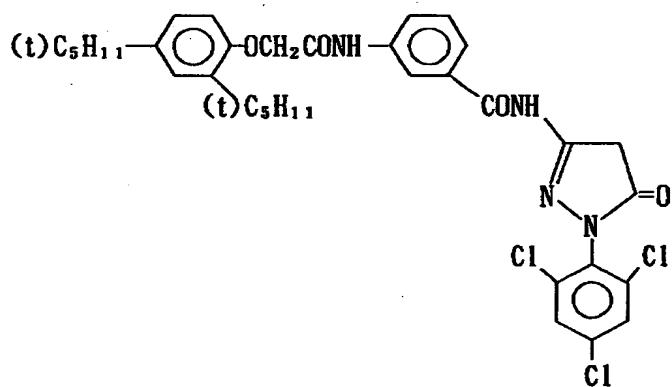
C-5



C-6



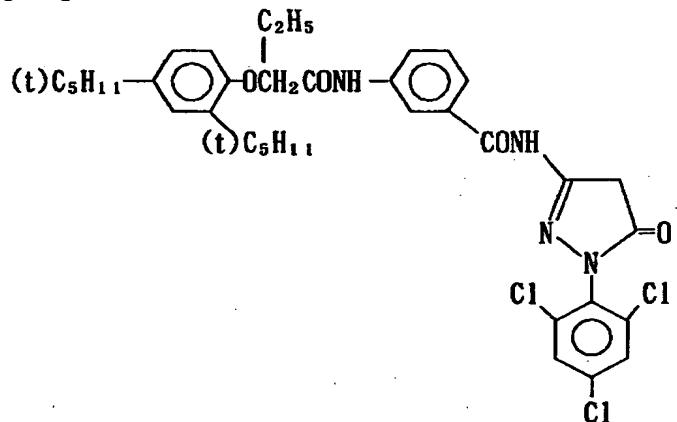
C-7



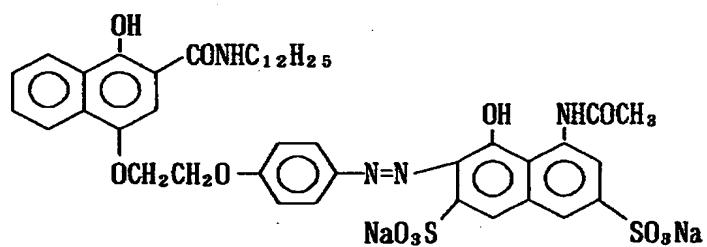
【0195】

【化 4 1】

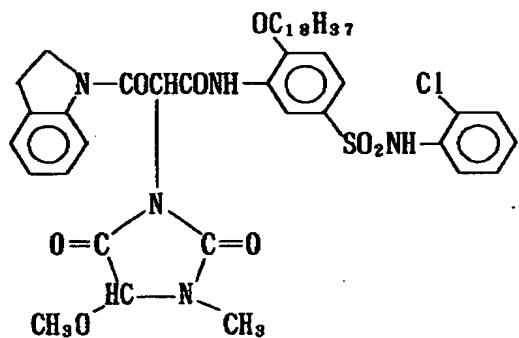
C-8



C-9



C-10

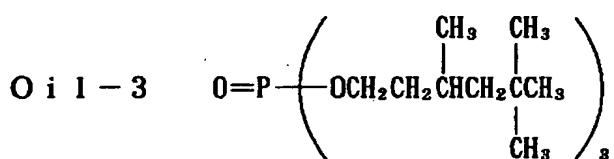


〔0196〕

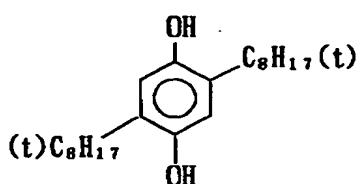
【化42】

O i 1-1 フタル酸ジブチル

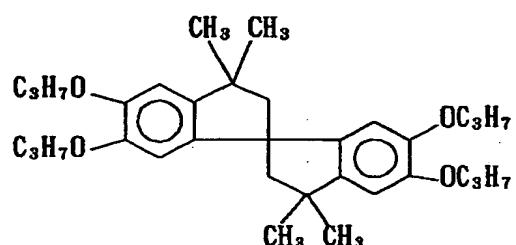
O i 1-2 リン酸トリクレジル



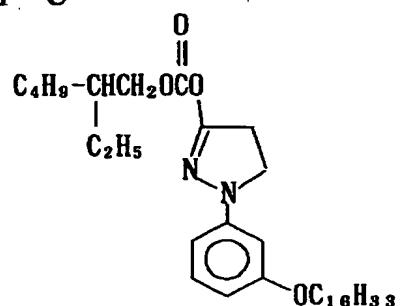
C p d-A



C p d-B



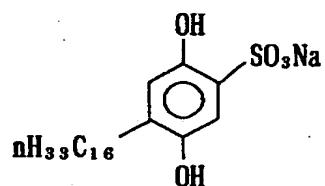
C p d-C



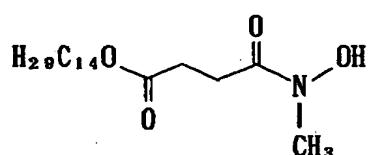
【0197】

【化43】

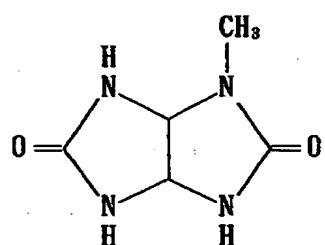
C p d - D



C p d - E



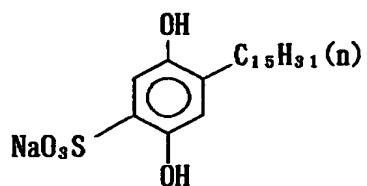
C p d - F



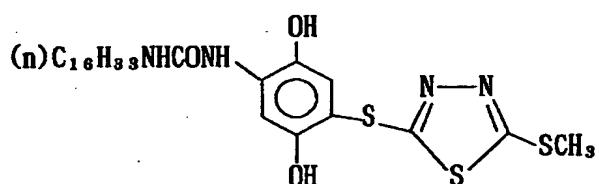
【0198】

【化44】

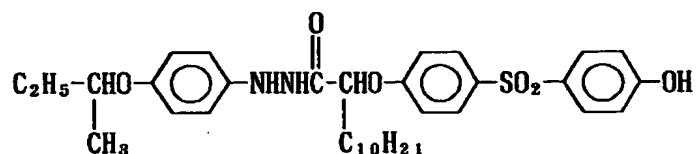
C p d - G



C p d - H



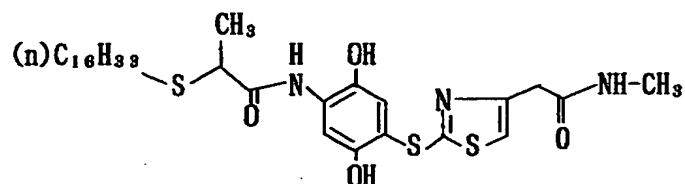
C p d - I



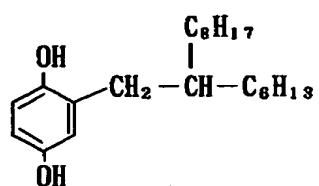
【0199】

【化45】

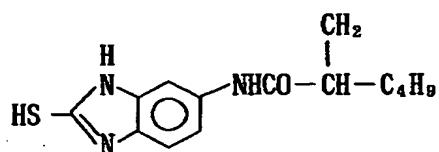
Cpd-K



Cpd-J



Cpd-L



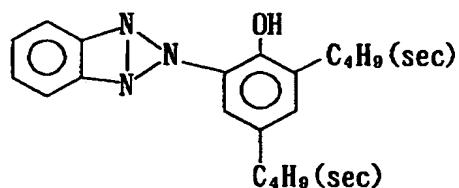
Cpd-M



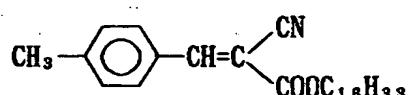
【0200】

【化46】

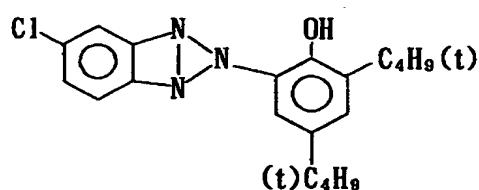
U-1



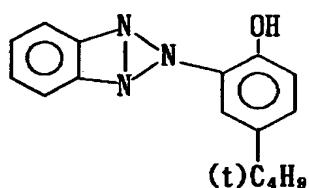
U-2



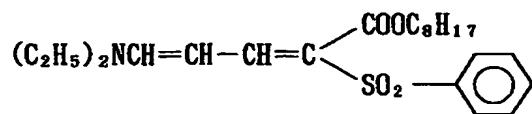
U-3



U-4



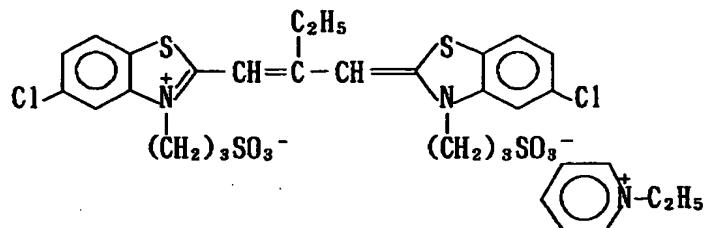
U-5



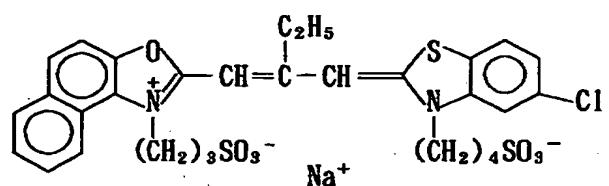
【0201】

【化47】

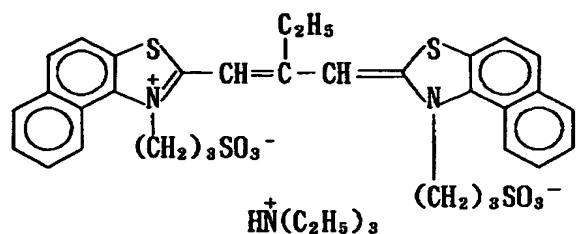
S-1



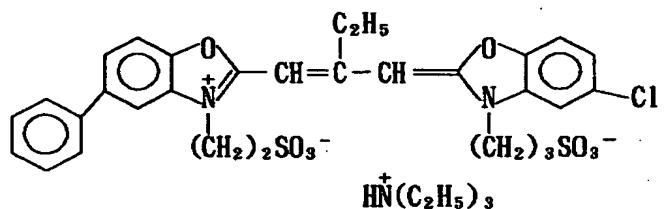
S-2



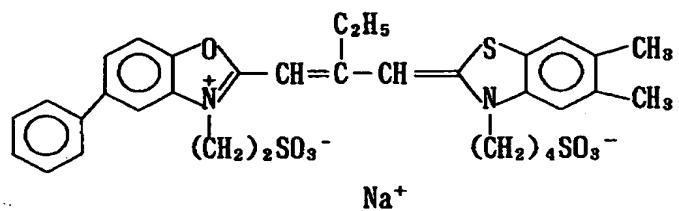
S-3



S-4



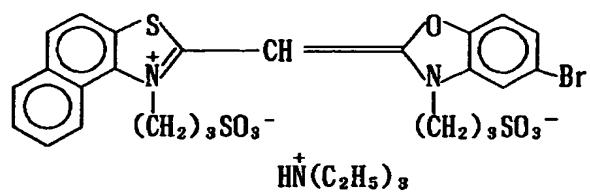
S-5



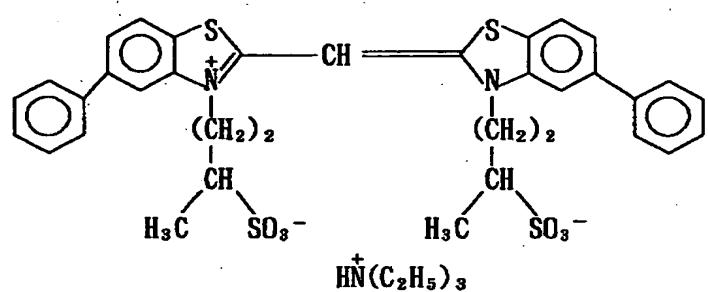
【0202】

【化48】

S-6



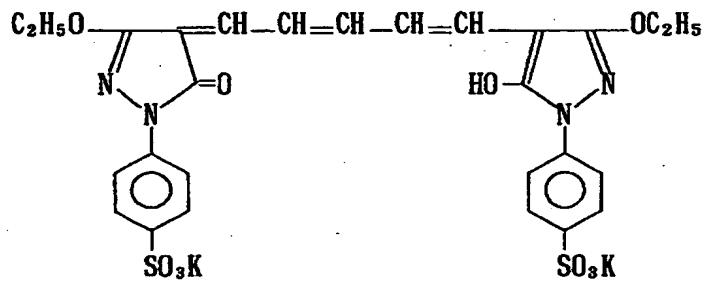
S-7



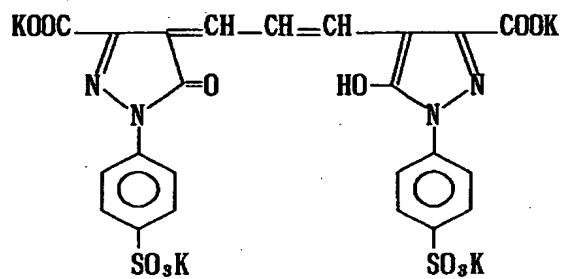
【0203】

【化49】

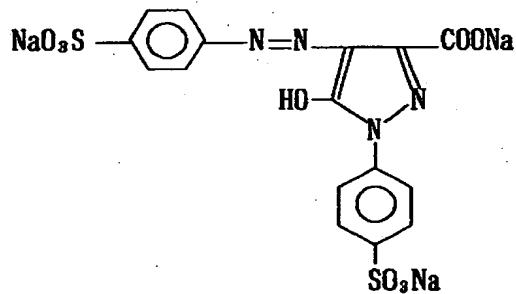
D-1



D-2



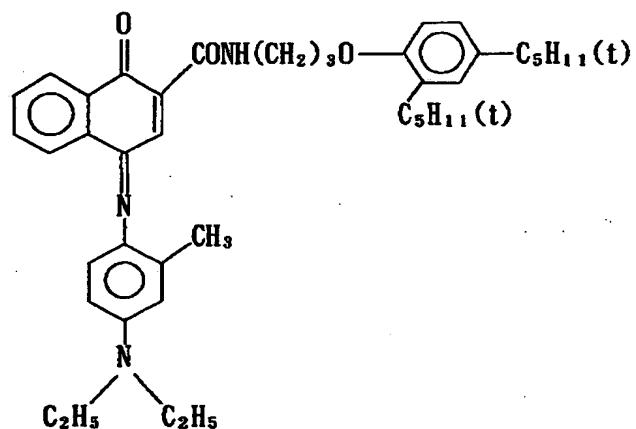
D-3



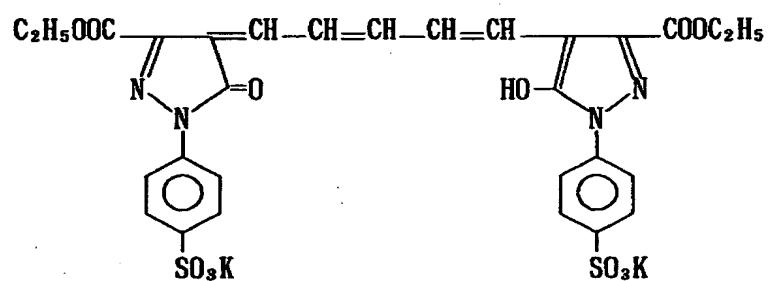
【0204】

【化50】

D-4



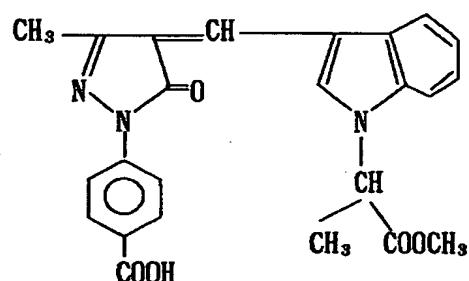
D-5



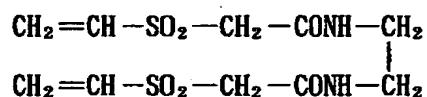
【0205】

【化51】

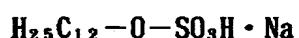
E-1



H-1



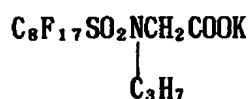
W-1



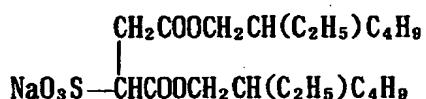
【0206】

【化52】

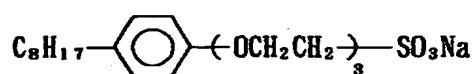
W-2



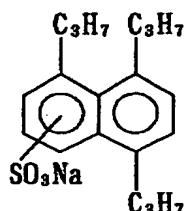
W-3



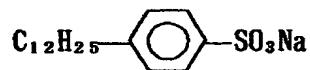
W-4



W-5

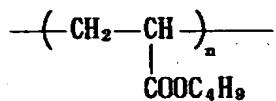
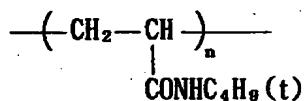


W-6

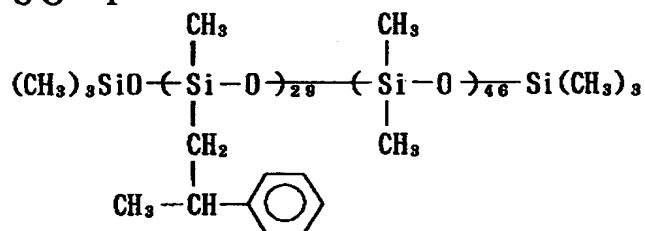


P-1

M-1



SO-1

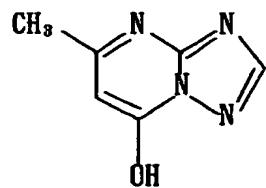


P-2 ポリブチルアクリレート／アクリル酸の95:5共重合体

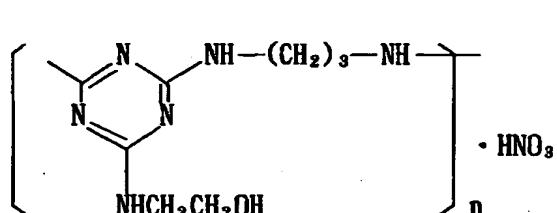
【0207】

【化53】

F-1

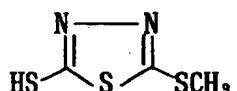


F-2

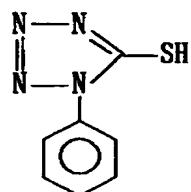


(n = 3~4)

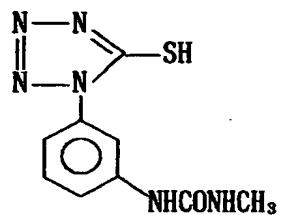
F-3



F-4



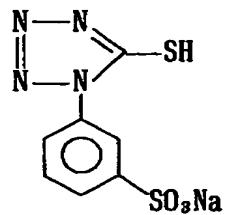
F-5



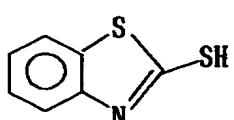
F-6



F-7



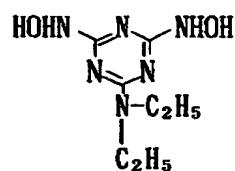
F-8



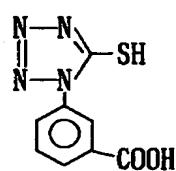
【0208】

【化54】

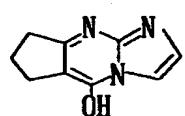
F-9



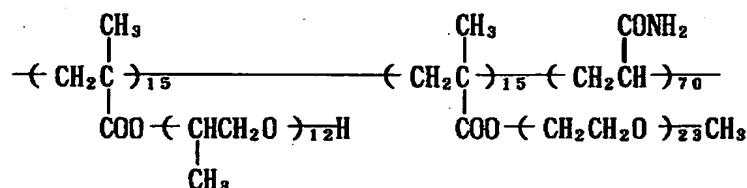
F-10



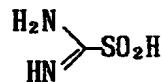
F-11



F-12



F-13



F-14



【0209】

(処理)

処理工程	時 間	温 度	タンク容量	補充量
第一現像	6分	38°C	12 L	2200 m l / m ²
第一水洗	2分	38°C	4 L	7500 m l / m ²
反 転	2分	38°C	4 L	1100 m l / m ²
発色現像	6分	38°C	12 L	2200 m l / m ²
前漂白	2分	38°C	4 L	1100 m l / m ²
漂 白	6分	38°C	2 L	220 m l / m ²
定 着	4分	38°C	8 L	1100 m l / m ²
第二水洗	4分	38°C	8 L	7500 m l / m ²
最終リンス	1分	25°C	2 L	1100 m l / m ²

【0210】

各処理液の組成は以下の通りであった。

〔第一現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロ-N,N,N-トリメチレンホスホン酸・5ナトリウム塩	1.5 g	1.5 g
ジエチレントリアミン五酢酸・5ナトリウム塩	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	30 g	30 g
ハイドロキノン・モノスルホン酸カリウム	20 g	20 g
炭酸カリウム	15 g	20 g
重炭酸ナトリウム	12 g	15 g
1-フェニル-4-メチル-4-ヒドロキシメチル-3-ピラゾリドン	1.5 g	2.0 g
臭化カリウム	2.5 g	1.4 g
チオシアノ酸カリウム	1.2 g	1.2 g
ヨウ化カリウム	2.0 m g	—
ジエチレングリコール	13 g	15 g
水を加えて	1000 m l	1000 m l
pH	9.60	9.60

pHは硫酸または水酸化カリウムで調整した。

【0211】

〔反転液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロ-N,N,N-トリメチレンホスホン 酸・5ナトリウム塩	3.0 g	タンク液に同じ
塩化第一スズ・2水塩	1.0 g	
p-アミノフェノール	0.1 g	
水酸化ナトリウム	8 g	
冰酢酸	15 m l	
水を加えて	1000 m l	
pH	6.00	

pHは酢酸または水酸化ナトリウムで調整した。

〔発色現像液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
ニトリロ-N,N,N-トリメチレンホスホン酸・5ナトリウム塩		
	2.0 g	2.0 g
亜硫酸ナトリウム	7.0 g	7.0 g
リン酸3ナトリウム・1.2水塩	36 g	36 g
臭化カリウム	1.0 g	—
ヨウ化カリウム	90m g	—
水酸化ナトリウム	3.0 g	3.0 g
シトラジン酸	1.5 g	1.5 g
N-エチル-N-(β-メタンスルホニアミドエチル)-3-メチル-4-アミノアニ リン・3/2硫酸・1水塩	11 g	11 g
3, 6-ジチアオクタン-1, 8-ジオール	1.0 g	1.0 g
水を加えて	1000m l	1000m l
pH	11.80	12.00

pHは硫酸または水酸化カリウムで調整した。

【0212】

〔前漂白〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩		
・2水塩	8.0 g	8.0 g
亜硫酸ナトリウム	6.0 g	8.0 g
1-チオグリセロール	0.4 g	0.4 g
ホルムアルデヒド重亜硫酸ナトリウム付加物	30 g	35 g
水を加えて	1000m l	1000m l
pH	6.30	6.10

pHは酢酸または水酸化ナトリウムで調整した。

【0213】

〔漂白液〕	〔タンク液〕	〔補充液〕
-------	--------	-------

エチレンジアミン4酢酸・2ナトリウム塩・2水塩

	2.0 g	4.0 g
エチレンジアミン4酢酸・Fe(III)・アンモニウム・2水塩		
	120 g	240 g
臭化カリウム	100 g	200 g
硝酸アンモニウム	10 g	20 g
水を加えて	1000m l	1000m l
p H	5.70	5.50

p Hは硝酸または水酸化ナトリウムで調整した。

【0214】

[定着液]	[タンク液]	[補充液]
チオ硫酸アンモニウム	80 g	タンク液に同じ
亜硫酸ナトリウム	5.0 g	"
重亜硫酸ナトリウム	5.0 g	"
水を加えて	1000m l	1000m l
p H	6.60	

p Hは酢酸またはアンモニア水で調整した

【0215】

[安定液]	[タンク液]	[補充液]
1,2-ベンゾイソチアゾリン-3-オン	0.02 g	0.03 g
ポリオキシエチレン-p-モノノニルフェニルエーテル（平均重合度10）	0.3 g	0.3 g
ポリマレイン酸（平均分子量2,000）	0.1 g	0.15 g
水を加えて	1000m l	1000m l
p H	7.0	7.0

【0216】

下記の表3にセンシトメトリーおよび残色の評価結果を示す。赤相対感度は最低濃度から濃度1.0大なる相対露光量を基に比較した（試料201の感度を100とする）。

【0217】

【表3】

表3 赤感度、シアン残色の結果

塗布試料No	増感色素		赤感度	シアン残色	備考
200	なし	なし	—	0(基準)	ブランク
201	S-1	S-2	100	0.072	比較例
202	S-1	なし	79	0.055	比較例
203	S-1	VI-1	102	0.062	比較例
204	V-1	なし	83	0.018	比較例
205	V-1	VI-1	115	0.024	本発明
206	V-2	VI-1	123	0.032	本発明

【0218】

表3の結果から明らかなように、本発明の化合物を用いることで、残色が少なく感度の高い感材が得られることがわかる。このように本発明の構成を用いることで、初めて高感度と良好な残色が両立できることは明らかである。

【0219】

【発明の効果】

本発明の構成により、高感度と良好な残色の両立したハロゲン化銀写真感光材料を得ることができる。

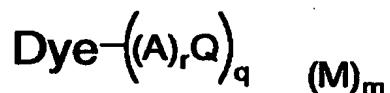
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高感度で迅速処理においても処理後の残色の少ないハロゲン化銀写真乳剤、およびハロゲン化銀写真感光材料を提供する。

【解決手段】 下記一般式(I)の増感色素を少なくとも2種含有することを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。一般式(I)

【化1】



式中、Dyeは色素部、Aは連結基、Q'は解離性基、rは0または1、qは1以上の整数を表す。ただし少なくとも1つのQは-SO₃H以外の解離性基である。Mは対イオンを表し、mは分子内の電荷を中和するのに必要な0以上の数を表し、mが2以上のときMは同一である必要はない。

【選択図】 選択図なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地

氏 名 富士写真フィルム株式会社